# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

10/667,786

## **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 54 279.1

**Anmeldetag:** 

20. November 2002

Anmelder/Inhaber:

BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Multimetalloxidmassen

IPC:

C 01 G 1/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 1. September 2003

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

1 etano

#### Patentansprüche

1. Multimetalloxidmasse der allgemeinen Stöchiometrie I

 $Mo_1V_aM^1_bM^2_cM^3_dO_n$  (I),

mit

5

10  $M^1$  = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Te und Sb;

M<sup>2</sup> = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ti, W, Ta und Ce;

M3 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Pb, Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Re, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd und Tb;

a = 0,01 bis 1,

b = > 0 bis 1,

20 c = > 0 bis 1,

d = > 0 bis 0.5 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit
der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I)
bestimmt wird,

25

15

deren Röntgendiffraktorgramm Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln  $(2\bigcirc)$  22,2 ± 0,5° (h), 27,3 ± 0,5° (i) und 28,2 ± 0,5° (k) liegen, wobei

30

- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens 0,5° aufweist,
- die Intensität  $P_i$  des Beugungsreflexes i und die Intensität  $P_k$  des Beugungsreflexes k die Beziehung  $0.65 \le R \le 0.85$  erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und
die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des
Beugungsreflexes k jeweils ≤ 1° beträgt,

45 859/2002 Mr/Bei 20.11.2002

17 Zeichn.

dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine Multimetall-oxidmasse (I) eine solche ist, deren Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\Theta$  = 50,0  $\pm$ 0,3° aufweist.

5

- 2. Multimetalloxidmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $0.67 \le R \le 0.75$ .
- Multimetalloxidmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
   dass 0,69 ≤ R ≤ 0,75.
  - 4. Multimetalloxidmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $0.71 \le R \le 0.74$ .
- 15 5. Multimetalloxidmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R = 0.72.
- Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ihre spezifische Oberfläche 11 bis 40 m²/g beträgt.
- 7. Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ihr Röntgendiffraktogramm noch weitere Beugungsreflexe mit ihrer Scheitelpunktlage bei den nachfolgenden Beugungswinkeln-2 aufweist:

$$9,0 \pm 0,4^{\circ}$$
 (1),  
 $6,7 \pm 0,4^{\circ}$  (o), und  
 $7,9 \pm 0,4^{\circ}$  (p).

30

8. Multimetalloxidmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Röntgendiffraktogramm noch weitere Beugungsreflexe mit ihrer Scheitelpunktlage bei den nachfolgenden Beugungswinkeln-2 aufweist:

35

$$29,2 \pm 0,4^{\circ}$$
 (m), und  $35,4 \pm 0,4^{\circ}$  (n).

- 9. Multimetalloxidmasse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Intensität der Beugungsreflexe h, i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala die nachfolgenden Intensitäten aufweisen:
  - h = 100,
  - i = 5 bis 95,
    - l = 1 bis 30,
    - m = 1 bis 40,

o = 1 bis 30,

p = 1 bis 30, und

q = 5 bis 60.

- 5 10. Multimetalloxidmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass a = 0,05 bis 0,6.
  - 11. Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass b = 0,01 bis 1.

10

- 12. Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass c = 0,01 bis 1.
- 13. Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
  15 dadurch gekennzeichnet, dass d = 0,0005 bis 0,5.
  - 14. Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass

a = 0,1 bis 0,6; b = 0,1 bis 0,5; c = 0,1 bis 0,5 und d = 0,001 bis 0,5.

- 25 15. Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass M<sup>2</sup> zu wenigstens 50 mol-% seiner Gesamtmenge Nb ist.
- 16. Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
   30 dadurch gekennzeichnet, dass M² zu wenigstens 75 mol-% seiner Gesamtmenge Nb ist.
  - 17. Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass  $M^2$  ausschließlich Nb ist.

- 18. Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Au, Pb und Ga ist.
- **40** 19. Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.
- 20. Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass  $M^1$  = Te,  $M^2$  = Nb und  $M^3$  = wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co und Pd.

20

- 21. Multimetalloxidmasse, die wenigstens eine Multimetalloxidmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 enthält und deren
  Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage 2⊖ = 50,0 ± 0,3° aufweist.
- 22. Multimetalloxidmasse nach Anspruch 21, in der die Multimetalloxidmasse (I) in mit wenigstens einem feinteiligen
  Material aus der Gruppe umfassend Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid und Nioboxid verdünnter
  Form vorliegt.
- 23. Multimetalloxidmasse, die zu ≥ 80 Gew.-% wenigstens eine Multimetalloxidmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 enthält und deren Röntgendiffraktogramm einen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage 2⊖ = 50,0 ± 0,3° aufweist.
  - 24. Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation wenigstens eines gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffs, dadurch gekennzeichnet, dass als katalytische Aktivmasse wenigsten eine Multimetalloxidmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 verwendet wird.
- 25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoff Propan, Propen oder ein Gemisch aus Propan und Propen ist.
- 26. Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenammoxidation wenigstens eines gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffs, dadurch gekennzeichnet, dass als katalytische Aktivmasse wenigstens eine Multimetalloxidmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 verwendet wird.
- 27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoff Propan, Propen oder ein Gemisch aus Propan und Propen ist.
- 28. Verwendung wenigstens einer Multimetalloxidmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 als Katalysator für eine heterogen katalysierte partielle Oxidation und/oder Ammoxidation wenigstens eines gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffs.
- 29. Verfahren zur Herstellung eine Multimetalloxidmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man aus Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein inniges Trockengemisch erzeugt, dieses bei Temperaturen von 350 bis

700°C calciniert und das dabei resultierende Produkt mit einer wäßrigen Lösung einer organischen und/oder anorganischen Säure wäscht.

Multimetalloxidmassen

Beschreibung

5

Vorliegende Erfindung betrifft Multimetalloxidmassen der allgemeinen Stöchiometrie I

 $Mo_1V_aM^1_bM^2_cM^3_dO_n$  (I),

10

mit

 $M^1$  = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Te und Sb;

15 M<sup>2</sup> = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ti, W, Ta und Ce;

M<sup>3</sup> = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Pb, Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Re, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd und Tb;

20

35

a = 0,01 bis 1,

b = > 0 bis 1,

c = > 0 bis 1,

d = > 0 bis 0.5 und

25 n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der
von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt
wird,

deren Röntgendiffraktorgramm Beugungsreflexe h, i und k aufweist, 30 deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln  $(2\bigcirc)$  22,2  $\pm$  0,5° (h), 27,3  $\pm$  0,5° (i) und 28,2  $\pm$  0,5° (k) liegen, wobei

- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens 0,5° aufweist,
- die Intensität  $P_i$  des Beugungsreflexes i und die Intensität  $P_k$  des Beugungsreflexes k die Beziehung 0,65  $\leq$  R  $\leq$  0,85 erfüllen, in der R das durch die Formel

40 
$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

 die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils ≤ 1° beträgt und die dadurch ge kennzeichnet sind, daß die wenigstens eine Multimetalloxidmasse (I) eine solche ist, deren Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2 \ominus = 50.0 \pm 0.3^{\circ}$  aufweist.

- 5 Ferner betrifft vorliegende Erfindung die Herstellung von Multimetalloxidmassen (I) und deren Verwendung zur heterogen katalysierten partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen.
- 10 Multimetalloxidmassen der allgemeinen Stöchiometrie (I) und mit einem stöchiometrischen Koeffizienten d = 0, die durch erhältlich sind, dass man ein inniges Trockengemisch ihrer elementaren Konstituenten in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre calciniert, sind z.B. aus der EP-A 318295 bekannt. Sie eignen sich
- 15 z.B. für die heterogen katalysierte Ammoxidation von Propan oder iso-Butan zur Herstellung von Acrylnitril bzw. Methacrylnitril und sind dadurch gekennzeichnet, daß sie einen hohen amorphen Strukturanteil aufweisen.
- 20 Aus der EP-A 512846 ist bekannt, dass die Performance der Multimetalloxidmassen der EP-A 318295 durch Zusatz von Promotorelementen M³ im Hinblick auf ihre Verwendung als Katalysatoren für die partielle Ammoxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen verbessert werden kann.
- Aus der EP-A 529853, der EP-A 603836, der EP-A 608838, der EP-A 767164, der EP-A 895809 und der EP-A 962253 sind Multimetalloxidmassen der allgemeinen Stöchiometrie (I) und mit einem stöchiometrischen Koeffizienten d = 0 bekannt, die dadurch
- 30 erhältlich sind, dass man ein inniges Trockengemisch ihrer elementaren Konstituenten in einer an Sauerstoff im wesentlichen
  freien Atmosphäre calciniert. Sie eignen sich im Vergleich mit
  den Multimetalloxidmassen der EP-A 318295 und der EP-A 512846
  noch besser als Katalysatoren für die heterogen katalysierte par-
- 35 tielle Ammoxidation und/oder Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen. Letzteres insbesondere dann, wenn das innige Trockengemisch als Katalysatorvorläufer durch Sprühtrocknung erzeugt wurde.
- 40 Dies wird in den zitierten Schriften darauf zurückgeführt, dass diese Multimetalloxidmassen herstellungsbedingt weitgehend in einer spezifischen Kristallstruktur kristallin vorliegen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß ihr Röntgendiffraktogramm bei den 2⊝-Scheitelpunkt-Lagen 22,1 ± 0,3°, 28,2 ± 0,3°, 36,2 ± 0,3°,
- **45** 45,2  $\pm$  0,3° und 50,0  $\pm$  0,3° intensitätsstarke Beugungsreflexe aufweist.

Aus der Lehre der DE-A 19835247, der EP-A 1090684 und der WO 0206199 ist bekannt, dass die vorgenannte spezifische Kristallstruktur lediglich eine kristalline Phase bildet, in welcher solche Multimetalloxidmassen auftreten können. Diese kri-5 stalline Phase wird in der vorgenannten Literatur in der Regel als k-Phase bezeichnet.

Eine zweite spezifische Kristallstruktur in der die relevanten Multimetalloxidmassen auftreten können wird in der Regel als i-10 Phase bezeichnet. Ihr Röntgendiffraktogramm ist gemäß den vorgenannten Schriften u.a. dadurch gekennzeichnet, dass es bei den 2 $\bigcirc$ -Scheitelpunkt-Lagen 22,2  $\pm$  0,4 $^{\circ}$ , 27,3  $\pm$  0,4 $^{\circ}$  und 28,2  $\pm$  0,4 $^{\circ}$ intensitätsstarke Beugungsreflexe aufweist, im Unterschied zur k-Phase bei der 2⊖-Scheitelpunkt-Lage 50,0 ± 0,3° jedoch keinen 15 Beugungsreflex zeigt.

Zum Beispiel gemäß der Lehre der EP-A 529853, der EP-A 608838 sowie der EP-A 603836 zeichnet die k-Phase für die katalytische Aktivität der dort genannten Multimetalloxidmassen verantwort-20 lich.

Bei der wie oben beschriebenen Herstellweise werden nun normalerweise weder reine k-Phase noch reine i-Phase sondern Mischkristallstrukturen erhalten, die ein verwachsenes Gemisch aus k- und 25 i-Phase sind.

EP-A 1192982 werden solche Mischkristall-Multimetalloxidmassen hergestellt und gezeigt, daß ihre Performance durch Zusatz von 30 Promotorelementen M3 im Hinblick auf ihre Verwendung als Katalysatoren für die partielle Ammoxidation und/oder Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen verbessert werden kann, wobei der k-Phase die entscheidende Rolle zugemessen wird.

In der EP-A 1192987, der EP-A 1192986, der EP-A 1192983 und der

35 Im Unterschied dazu mißt die JP-A 11-169716 sowohl der k-Phase als auch der i-Phase eine entscheidende Rolle für die katalytische Aktivität solcher Mischkristall-Multimetalloxidmassen bei der partiellen Ammoxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen bei. Danach ist die k-Phase für eine befriedigende Selektivität 40 der Nitrilbildung und die i-Phase für einen ausreichenden Umsatz des gesättigten Kohlenwasserstoff verantwortlich.

In "Ammoxidation of propane over Mo-V-Nb-Te mixed oxide catalysts" aus "Spillover and Migration of Surface on Catalysts" 45 Ed. by Can Li und Quin Xin, Elsevier Science B.V. (1997), S. 473 ff untermauern die Erfinder der JP-A 11-169716 diese Vorstellung,

die auch durch die Lehre der DE-A 19835247 und der EP-A 895089 gestützt wird.

Aus der JP-A 7-232071 und der WO 0206199 ist dem gegenüber be-5 kannt, dass auch ausschließlich in der i-Phase-Struktur vorliegende Multimetalloxidmasse als Katalysatoren für die heterogen katalysierte partielle Ammoxidation und/oder Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen geeignet sind.

10 Es wurden ferner schon Versuche durchgeführt, in denen gezeigt wird, daß ausschließlich in der k-Phase Struktur vorliegende Multimetalloxidmassen katalytisch inaktiv sind und die Vorstellung der JP-A 11-169716 stützen, wonach die i-Phase für die Aktivität und die k-Phase lediglich für eine Maximierung der 15 Selektivität verantwortlich zeichnet.

Aus der WO 00/29106, der WO 00/29105, der WO 00/38833 und der WO 00/69802 sind Promotoren enthaltende Multimetalloxidmassen bekannt, die eine im wesentlichen amorphe Struktur aufweisen, die

20 im Röntgendiffraktogramm in Form von sehr breiten Beugungsreflexen abgebildet wird, und die ebenfalls als Katalysatoren für Partialoxidationen empfohlen werden.

Aus der DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 ist bekannt, daß reine 25 i-Phase Mulitmetalloxidmassen auch geeignete Katalysatoren für partielle Oxidationen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind.

Aus der JP-A 8-57319 ist bekannt, daß Mo und/oder V enthaltende Multimetalloxidaktivmassen durch Behandlung mit Säure aktiviert 30 werden können.

Nachteilig an den gegebenen Lehren des Standes der Technik ist jedoch, daß sie einerseits die Frage offen lassen, ob die Promotoren sowohl in die i- als auch in die k-Phase eingebaut

- 35 werden und ob sie die katalytische Wirksamkeit beider Phasen beeiflussen und andererseits ihre Multimetalloxidmassen bezüglich der Selektivität der Zielproduktbildung als Katalysatoren für die heterogen katalysierte partielle Oxidation und/oder Ammoxidation von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen nicht
- 40 im vollen Umfang zu befriedigen vermögen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, die offene Frage zu beantworten und im Sinne der Aufgabe verbesserte Multimetalloxidmassen zur Verfügung zu stellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Multimetalloxidmassen (I) gefunden (alle in dieser Schrift auf ein Röntgendiffraktogramm bezogenen Angaben beziehen sich auf ein unter Anwendung von Cu-Kα-Strahlung als Röntgenstrahlung erzeugtes Röntgendiffraktogramm (Siemens-Diffraktometer Theta-Theta D-5000, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom: 40 mA, Aperturblende V20 (variabel), Streustrahlblende V20 (variabel), Sekundärmonochromatorblende (0,1 mm), Detektorblende (0,6 mm), Meßintervall (2⊕):0,02°, Meßzeit je Schritt: 2,4 s, Detektor: Scintillationszählrohr; die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift auf die in der DE-A 19835247, der DE-A 10122027, sowie die in der DE-A 10051419 und DE-A 10046672 niedergelegte Definition; das gleiche gilt für die Definition der Halbwertsbreite).

15

Erfindungsgemäß bevorzugt gilt  $0.67 \le R \le 0.75$  und ganz besonders bevorzugt gilt R = 0.69 bis 0.75 bzw. R = 0.71 bis 0.74, bzw. R = 0.72.

20 Neben den Beugungsreflexen h, i und k enthält das Röntgendiffraktogramm von erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln (2) liegen:

25 9,0  $\pm$  0,4° (1), 6,7  $\pm$  0,4° (o) und 7,9  $\pm$  0,4° (p).

Günstig ist es ferner, wenn das Röntgendiffraktogramm zusätzlich 30 einen Beugungsreflex enthält, dessen Scheitelpunkt beim Beugungswinkel (2 $\bigcirc$ ) = 45,2  $\pm$  0,4 $^{\circ}$  (q) liegt.

Häufig enthält das Röntgendiffraktogramm von Multimetalloxid-massen (I) auch noch die Reflexe 29,2  $\pm$  0,4° (m) und 35,4  $\pm$  0,4° (n) (Scheitelpunktlagen).

Ordnet man dem Beugungsreflex h die Intensität 100 zu, ist es erfindungsgemäß günstig, wenn die Beugungsreflexe i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala die nachfolgenden

40 Intensitäten aufweisen:

i: 5 bis 95, häufig 5 bis 80, teilweise 10 bis 60;

1: 1 bis 30;

m: 1 bis 40;

o: 1 bis 30;

p: 1 bis 30 und

q: 5 bis 60.

Enthält das Röntgendiffraktogramm der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) von den vorgenannten zusätzlichen Beugungs5 reflexen, ist die Halbwertsbreite derselben in der Regel ≤ 1°.

Die spezifische Oberfläche von erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) beträgt vielfach 1 bis 40 m $^2$ /g, oft 11 bzw. 12 bis 40 m $^2$ /g und häufig 15 bzw. 20 bis 40 bzw. 30 m $^2$ /g (bestimmt nach der BET-Methode, Stickstoff).

Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt der stöchiometrische Koeffizient a der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I), unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetalloxidmassen (I), 0,05 bis 0,6, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 oder 0,5.

Unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetalloxidmassen (I) beträgt der stöchiometrische Koeffizient b bevorzugt 0,01 bis 1, und besonders bevorzugt 0,01 bzw. 0,1 bis 0,5 oder 0,4.

Der stöchiometrische Koeffizient c der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) beträgt, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetalloxidmassen (I) 0,01 bis 1 und besonders bevorzugt 0,01 bzw. 0,1 bis 0,5 oder 0,4. Ein ganz besonders bevorzugter Bereich für den stöchiometrischen Koeffizienten c, der, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I), mit allen anderen Vorzugsbereichen in dieser Schrift kombinierbar ist, ist der Bereich 0,05 bis 0,2.

Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt der stöchiometrische Koeffi35 zient d der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I), unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetalloxidmassen (I), 0,00005 bzw. 0,0005 bis 0,5, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,5, häufig 0,002 bis 0,3 und oft 0,005 bzw. 0,01 bis 0,1.

Besonders günstig sind erfindungsgemäße Multimetalloxidmassen (I), deren stöchiometrische Koeffizienten a, b, c und d gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:

a = 0,05 bis 0,6;
b = 0,01 bis 1 (bzw. 0,01 bis 0,5);
c = 0,01 bis 1 (bzw. 0,01 bis 0,5); und

d = 0,0005 bis 0.5 (bzw. 0.001 bis 0.3).

Ganz besonders günstig sind erfindungsgemäße Multimetalloxidmassen (I), deren stöchiometrische Koeffizienten a, b, c und d 5 gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:

a = 0,1 bis 0,6;

b = 0,1 bis 0,5;

c = 0,1 bis 0,5; und

d = 0,001 bis 0,5, bzw. 0,002 bis 0,3, bzw. 0,005 bis 0,1. 10

M1 ist bevorzugt Te.

Alles vorgenannte gilt vor allem dann, wenn M² wenigstens zu 15 50 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und ganz besonders bevorzugt dann, wenn M<sup>2</sup> zu wenigstens 75 mol-% seiner Gesamtmenge, bzw. zu 100 mol-% seiner Gesamtmenge Nb ist.

Es gilt vor allem aber auch, unabhängig von der Bedeutung von  $M^2$ , 20 dann, wenn M3 wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Au, Pb und Ga oder wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.

Alles vorgenannte gilt vor allem aber auch dann, wenn M2 wenig-25 stens zu 50 mol-% seiner Gesamtmenge, oder zu wenigstens 75 mol-%, oder zu 100 mol-% Nb und M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Au, Pb und Ga ist.

Alles vorgenannte gilt vor allem aber auch dann, wenn M2 wenig-30 stens zu 50 mol-%, oder zu wenigstens 75 mol-%, oder zu 100 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und  ${\rm M}^3$  wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.

Ganz besonders bevorzugt gelten alle Aussagen hinsichtlich der 35 stöchiometrischen Koeffizienten dann, wenn  $M^1$  = Te,  $M^2$  = Nb und  $M^3$ = wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co und Pd.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Stöchiometrien sind jene, die für die Multimetalloxidmassen der Stöchiometrie (I) im eingangs 40 zitierten Stand der Technik offenbart sind.

Das Prinzip eines gezieltes Verfahrens zur Herstellung von erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) offenbart z.B. die WO 0206199 und die in dieser Schrift zitierten Literaturzitate.

45 Danach wird in an sich bekannter Weise zunächst eine Multimetalloxidmasse erzeugt, die die Stöchiometrie (I) aufweist, aber ein in der Regel innig verwachsenes Mischkristallsystem aus i-Phase

und anderen Phasen (z.B. k-Phase) ist. Aus diesem Gemisch kann nun der Anteil an i-Phase dadurch isoliert werden, daß man die anderen Phasen, z.B. die k-Phase, mit geeigneten Flüssigkeiten herauswäscht. Als solche Flüssigkeiten kommen z.B. wäßrige Lösun-5 gen organischer Säuren (z.B. Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure und Weinsäure), anorganische Säuren (z.B. Salpetersäure), Alkohole und wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen in Betracht. Desweiteren offenbart auch die JP-A 7-232071 ein Verfahren zur Herstellung von i-Phase-Multimetalloxidmassen.

Mischkristallysteme aus i- und k-Phase werden in der Regel nach den im Stand der Technik beschriebenen Herstellverfahren erhalten (vgl. z.B. DE-A 19835247, EP-A 529853, EP-A 603836, EP-A 608838, EP-A 895809, DE-A 19835247, EP-A 962253, EP-A 1080784,

- 15 EP-A 1090684, EP-A 1123738, EP-A 1192987, EP-A 1192986, EP-A 1192982, EP-A 1192983 und EP-A 1192988). Nach diesen Verfahren wird von geeigneten Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von
- 20 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann prinzipiell sowohl unter oxidierender, reduzierender als auch unter inerter Atmosphäre erfolgen. Als oxidierende Atmosphäre kommt z.B. Luft, mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte
- 25 Luft in Betracht. Vorzugsweise wird die thermische Behandlung jedoch unter inerter Atmosphäre, d.h., z.B. unter molekularem Stickstoff und/oder Edelgas, durchgeführt. Üblicherweise erfolgt die thermische Behandlung bei Normaldruck (1 atm). Selbstverständlich kann die thermische Behandlung auch unter Vakuum oder
- 30 unter Überdruck erfolgen.

Erfolgt die thermische Behandlung unter gasförmiger Atmosphäre, kann diese sowohl stehen als auch fließen. Vorzugsweise fließt sie. Insgesamt kann die thermische Behandlung bis zu 24 h oder 35 mehr in Anspruch nehmen.

Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung zunächst unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z.B. unter Luft) bei einer Temperatur von 150 bis 400°C bzw. 250 bis 350°C (= Vor-40 zersetzungsschritt). Im Anschluß daran wird die thermische Be-

- handlung zweckmäßig unter Inertgas bei Temperaturen von 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 450 bis 600°C fortgesetzt. Selbstredend kann die thermische Behandlung auch so erfolgen, daß die Katalysatorvorläufermasse vor ihrer thermischen Behandlung zu-
- 45 nächst (gegebenenfalls nach Pulverisierung) tablettiert (gegebenenfalls unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Gra-

phit), dann thermisch behandelt und nachfolgend wieder versplittet wird.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen kann in trockener 5 oder in nasser Form erfolgen.

Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung (thermi10 schen Behandlung) unterworfen.

Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen dabei in Form einer wäßrigen Lösung (gegebenenfalls unter Mitverwendung komplexbil15 dender Mittel; vgl. z.B. DE-A 10145958) und/oder Suspension miteinander vermischt. Anschließend wird die wäßrige Masse getrocknet und nach der Trocknung calciniert. Zweckmäßigerweise handelt es sich bei der wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung oder um

eine wäßrige Suspension. Vorzugsweise erfolgt der Trocknungspro20 zeß unmittelbar im Anschluß an die Herstellung der wäßrigen
Mischung (insbesondere im Fall einer wäßrigen Lösung; vgl. z.B.

JP-A 7-315842) und durch Sprühtrocknung (die Austrittstemperaturen betragen in der Regel 100 bis 150°C; die Sprühtrocknung kann
im Gleichstrom oder im Gegenstrom durchgeführt werden), die ein

25 besonders inniges Trockengemisch bedingt, vor allem dann, wenn es sich bei der sprühzutrocknenden wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung oder Suspension handelt. Es kann aber auch durch Eindampfen im Vakuum, durch Gefriertrocknung, oder durch konventionelles Eindampfen getrocknet werden.

30

Als Quellen für die elementaren Konstituenten kommen im Rahmen der Durchführung der vorstehend beschriebenen Herstellweise von i-/k-Phase-Michkristall-Multimetalloxidmassen alle diejenigen in Betracht, die beim Erhitzen (gegebenenfalls an Luft) Oxide und/ oder Hydroxide zu bilden vermögen. Selbstredend können als solche Ausgangsverbindungen auch bereits Oxide und/oder Hydroxide der elementaren Konstituenten mitverwendet oder ausschließlich verwendet werden. D.h., insbesondere kommen alle in den Schriften

40 Ausgangsverbindungen in Betracht.

des gewürdigten Standes der Technik genannten

Erfindungsgemäß geeignete Quellen für das Element Mo sind z.B. Molybdänoxide wie Molybdäntrioxid, Molybdate wie Ammoniumheptamolybdattetrahydrat und Molybdänhalogenide wie Molybdänchlorid.

Oxide umwandeln.

Geeignete, erfindungsgemäß mitzuverwendende Ausgangsverbindungen für das Element V sind z.B. Vanadiumoxysulfathydrat, Vanadylacetylacetonat, Vanadate wie Ammoniummetavanadat, Vanadinoxide wie Vanadinpentoxid ( $V_2O_5$ ), Vanadinhalogenide wie Vanadintetrachlorid ( $VCl_4$ ) und Vanadinoxyhalogenide wie  $VOCl_3$ . Dabei können als Vanadinausgangsverbindungen auch solche mitverwendet werden, die das Vanadin in der Oxidationsstufe +4 enthalten.

Als Quellen für das Element Tellur eignen sich erfindungsgemäß 10 Telluroxide wie Tellurdioxid, metallisches Tellur, Tellurhalogenide wie  $TeCl_2$ , aber auch Tellursäuren wie Orthothellursäure  $H_6TeO_6$ .

Vorteilhafte Antimonausgangsverbindungen sind Antimonhalogenide 15 wie SbCl<sub>3</sub>, Antimonoxide wie Antimontrioxid (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Antimonsäuren wie HSb(OH)<sub>6</sub>, aber auch Antimonoxid-Salze wie Antimonoxid-sulfat (SbO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Erfindungsgemäß geeignete Niobquellen sind z. B. Nioboxide wie 20 Niobpentoxid (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Nioboxidhalogenide wie NbOCl<sub>3</sub>, Niobhalogenide wie NbCl<sub>5</sub>, aber auch komplexe Verbindungen aus Niob und organischen Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren wie z. B. Oxalate und Alkoholate. Selbstredend kommen als Niobquelle auch die in der EP-A 895 809 verwendeten Nb enthaltenden Lösungen in Betracht.

Ni, Cu, Co, Bi und Pd) kommen als geeignete Ausgangsverbindungen vor allem deren Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, 30 Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht. Geeignete Ausgangsverbindungen sind vielfach auch deren Oxoverbindungen wie z. B. Wolframate bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Häufig werden als Ausgangsverbindungen auch Ammoniumsalze eingesetzt.

Bezüglich aller anderen möglichen Elemente (insbesondere des Pb,

35 Ferner kommen als Ausgangsverbindungen auch Polyanionen vom Anderson Typ in Betracht, wie sie z. B. in Polyhedron Vol. 6, No. 2, pp. 213-218, 1987 beschrieben sind. Eine weitere geeignete Literaturquelle für Polyanionen vom Anderson Typ bildet Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pp 401 bis 404.

Andere als Ausgangsverbindungen geeignete Polyanionen sind z.B. solche vom Dawson oder Keggin Typ. Vorzugsweise werden solche Ausgangsverbindungen verwendet, die sich bei erhöhten Temperaturen entweder im Beisein oder bei Ausschluß von Sauerstoff, gegebenenfalls unter Freisetzung gasförmiger Verbindungen, in ihre

besonders vorteilhaft.

Die wie beschrieben erhältlichen i-/k-Phase-Mischkristall-Multimetalloxidmassen (reine i-Phase Multimetalloxide werden nach der beschriebenen Verfahrensweise allenfalls zufällig erhalten) können dann wie beschrieben durch geeignetes Waschen in erfindungs-5 gemäße Multimetalloxide (I) überführt werden.

Ein erhöhter Anteil an i-Phase (und in günstigen Fällen im wesentlichen reine i-Phase) stellt sich bei der Herstellung von Vorläufermultimetalloxiden (die durch beschriebenes Waschen in 10 erfindungsgemäße Multimetalloxide (I) überführt werden können) dann ein, wenn ihre Herstellung auf hydrothermalem Weg erfolgt, wie es z.B. die DE-A 10029338 und die JP-A 2000-143244 beschreiben.

- 15 Die Herstellung von erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) kann aber auch dadurch erfolgen, Aass man zunächst eine Multimetalloxidmasse I' erzeugt, die sich von einer Multimetalloxidmasse (I) nur dadurch unterscheidet, dass d = 0 ist.
- 20 Eine solche, bevorzugt feinteilige, Multimetalloxidmasse I' kann dann mit Lösungen (z.B. wässrigen) von Elementen M³ getränkt (z.B. durch Besprühen), nachfolgend getrocknet (bevorzugt bei Temperaturen ≤ 100°C) und anschließend wie für die Vorläufermultimetalloxide bereits beschrieben, calciniert (bevor-25 zugt im Inertgasstrom) werden (bevorzugt wird hier auf eine Vorzersetzung an Luft verzichtet) werden. Die Verwendung von wäßrigen Nitrat- und/oder Halogenidlösungen von Elementen M³ und/ oder die Verwendung von wässrigen Lösungen in denen die Elemente M3 mit organischen Verbindungen (z.B. Acetate oder Acetyl-30 acetonate) komplexiert vorliegen ist für diese Herstellvariante

Die wie beschrieben erhältlichen erfindungsgemäßen Multimetalloxide (I) können als solche [z.B. als Pulver oder nach Tablettie-35 ren des Pulvers (häufig unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) und nachfolgendem Versplitten zu Splitt zerkleinert] oder auch zu Formkörpern geformt für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Dabei kann das Katalysatorbett ein Festbett, ein Wanderbett oder ein Wirbelbett 40 sein.

Die Formung zu Formkörpern kann z.B. durch Aufbringen auf einen Trägerkörper erfolgen, wie es in der DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 bzw. DE-A 10051419 beschrieben wird.

siert wird, im wesentlichen nicht ein.

Die für die erfindungsgemäß einzusetzenden Multimetalloxidmassen (I) zu verwendenden Trägerkörper sind vorzugsweise chemisch inert. D.h., sie greifen in den Ablauf der partiellen katalytischen Gasphasenoxidation bzw. -ammoxidation des Kohlenwasserstoffs

5 (z.B. Propan und/oder Propen zu Acrylsäure), die durch die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) kataly-

Als Material für die Trägerkörper kommen erfindungsgemäß ins
10 besondere Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Silicate wie Ton, Kaolin, Steatit (bevorzugt mit geringem in Wasser löslichem Alkaligehalt), Bims, Aluminiumsilicat und Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zirkondioxid und Thoriumdioxid in Betracht.

- 15 Die Oberfläche des Trägerkörpers kann sowohl glatt als auch rauh sein. Mit Vorteil ist die Oberfläche des Trägerkörpers rauh, da eine erhöhte Oberflächenrauhigkeit in der Regel eine erhöhte Haftfestigkeit der aufgebrachten Aktivmassenschale bedingt.
- 20 Häufig liegt die Oberflächenrauhigkeit  $R_z$  des Trägerkörpers im Bereich von 5 bis 200  $\mu m$ , oft im Bereich von 20 bis 100  $\mu m$  (bestimmt gemäß DIN 4768 Blatt 1 mit einem "Hommel Tester für DIN-ISÓ Oberflächenmeßgrößen" der Fa. Hommelwerke, DE).
- 25 Ferner kann das Trägermaterial porös oder unporös sein. Zweckmäßigerweise ist das Trägermaterial unporös (Gesamtvolumen der Poren auf das Volumen des Trägerkörpers bezogen ≤ 1 Vol.-%).
- Die Dicke der auf den erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren be30 findlichen aktiven Oxidmassenschale liegt üblicherweise bei 10
  bis 1000 µm. Sie kann aber auch 50 bis 700 µm, 100 bis 600 µm oder
  150 bis 400 µm betragen. Mögliche Schalendicken sind auch 10 bis
  500 µm, 100 bis 500 µm oder 150 bis 300 µm.
- 35 Prinzipiell kommen für das erfindungsgemäße Verfahren beliebige Geometrien der Trägerkörper in Betracht. Ihre Längstausdehnung beträgt in der Regel 1 bis 10 mm. Vorzugsweise werden jedoch Kugeln oder Zylinder, insbesondere Hohlzylinder, als Trägerkörper angewendet. Günstige Durchmesser für Trägerkugeln betragen 1,5
- 40 bis 4 mm. Werden Zylinder als Trägerkörper verwendet, so beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Trägerkörper können auch eine Länge von 3 bis
- 45 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Trägerring-

geometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).

Die Herstellung erfindungsgemäß zu verwendender Schalenkataly5 satoren kann in einfachster Weise so erfolgen, dass man erfindungsgemäß zu verwendende Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) vorbildet, sie in eine feinteilige Form überführt und abschließend mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufbringt. Dazu wird die Oberfläche des Trägerkörpers in einfachster Weise mit dem flüssigen Bindemittel befeuchtet und durch Inkontaktbringen mit feinteiliger aktiver Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) eine Schicht der Aktivmasse auf der befeuchteten Oberfläche angeheftet. Abschließend wird der beschichtete Trägerkörper getrocknet. Selbstredend kann man zur 15 Erzielung einer erhöhten Schichtdicke den Vorgang periodisch wiederholen. In diesem Fall wird der beschichtete Grundkörper zum neuen "Trägerkörper" etc..

Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzu20 bringenden katalytisch aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel
(I) wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt.
Für den Schalendickenbereich von 100 bis 500 µm eignen sich z. B.
solche Aktivmassenpulver, von denen wenigstens 50 % der Gesamtzahl der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 20 µm passieren und deren numerischer Anteil an Partikeln mit einer
Längstausdehnung oberhalb von 50 µm weniger als 10 % beträgt. In
der Regel entspricht die Verteilung der Längstausdehnungen der
Pulverpartikel herstellungsbedingt einer Gaußverteilung. Häufig
ist die Korngrößenverteilung wie folgt beschaffen:

\	
A CONTRACTOR OF THE PARTY OF TH	_
Y	

D (µm)	1	1,5	2	3	4	6	8	12	16	24	32
x	80,5	76,3	67,1	53,4	41,6	31,7	23	13,1	10,8	7,7	4
У	19,5	23,7	32,9	46,6	58,4	68,3	77	86,9	89,2	92,3	96

35

30

	D (µm)	48	64	96	128
	×	2,1	2	0	0
4.0	У	97,9	98	100	100
40					

Dabei sind:

- D = Durchmesser des Korns,
- x = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser ≥ D ist;
  und
  - y = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser < D ist.

Für eine Durchführung des beschriebenen Beschichtungsverfahrens im technischen Maßstab empfiehlt sich z. B. die Anwendung des in der DE-A 2909671, sowie der in der DE-A 10051419 offenbarten Verfahrensprinzips. D.h., die zu beschichtenden Trägerkörper werden 5 in einem vorzugsweise geneigten (der Neigungswinkel beträgt in der Regel ≥ 0° und ≤ 90°, meist ≥ 30° und ≤ 90°; der Neigungswinkel ist der Winkel der Drehbehältermittelachse gegen die Horizontale) rotierenden Drehbehälter (z. B. Drehteller oder Dragiertrommel) vorgelegt. Der rotierende Drehbehälter führt die z. B. 10 kugelförmigen oder zylindrischen Trägerkörper unter zwei in bestimmtem Abstand aufeinanderfolgend angeordneten Dosiervorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosiervorrichtungen entspricht zweckmäßig einer Düse (z.B. eine mit Druckluft betriebene Zerstäuberdüse), durch die die im rotierenden Drehteller 15 rollenden Trägerkörper mit dem flüssigen Bindemittel besprüht und kontrolliert befeuchtet werden. Die zweite Dosiervorrichtung befindet sich außerhalb des Zerstäubungskegels des eingesprühten flüssigen Bindemittels und dient dazu, die feinteilige oxidische Aktivmasse zuzuführen (z.B. über eine Schüttelrinne oder eine

25

Schale verdichtet.

Bei Bedarf durchläuft der so grundbeschichtete Trägerkörper im Verlauf der darauffolgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüsen, wird dabei kontrolliert befeuchtet, um im Verlauf der Weiterbewegung eine weitere Schicht feinteiliger oxidischer Aktivmasse aufnehmen zu können usw. (eine Zwischentrocknung ist in der Regel nicht erforderlich). Feinteilige oxidische Aktivmasse und flüssiges Bindemittel werden dabei in der Regel kontinuierlich und simultan zugeführt.

20 Pulverschnecke). Die kontrolliert befeuchteten Trägerkugeln nehmen das zugeführte Aktivmassenpulver auf, das sich durch die rollende Bewegung auf der äußeren Oberfläche des z.B. zylinderoder kugelförmigen Trägerkörpers zu einer zusammenhängenden

40-

35 Die Entfernung des flüssigen Bindemittels kann nach beendeter Beschichtung z. B. durch Einwirkung von heißen Gasen, wie  $N_2$  oder Luft, erfolgen. Bemerkenswerterweise bewirkt das beschriebene Beschichtungsverfahren sowohl eine voll befriedigende Haftung der aufeinanderfolgenden Schichten aneinander, als auch der Grundschicht auf der Oberfläche des Trägerkörpers.

Wesentlich für die vorstehend beschriebene Beschichtungsweise ist, dass die Befeuchtung der zu beschichtenden Oberfläche des Trägerkörpers in kontrollierter Weise vorgenommen wird. Kurz ausgedrückt heißt dies, dass man die Trägeroberfläche zweckmäßig so befeuchtet, dass diese zwar flüssiges Bindemittel adsorbiert aufweist, aber auf der Trägeroberfläche keine Flüssigphase als sol-

che visuell in Erscheinung tritt. Ist die Trägerkörperoberfläche zu feucht, agglomeriert die feinteilige katalytisch aktive Oxidmasse zu getrennten Agglomeraten, anstatt auf die Oberfläche aufzuziehen. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in der 5 DE-A 2909671 und in der DE-A 10051419.

Die vorerwähnte abschließende Entfernung des verwendeten flüssigen Bindemittels kann in kontrollierter Weise z. B. durch Verdampfen und/oder Sublimieren vorgenommen werden. Im einfachsten 10 Fall kann dies durch Einwirkung heißer Gase entsprechender Temperatur (häufig 50 bis 300, häufig 150°C) erfolgen. Durch Einwirkung heißer Gase kann aber auch nur eine Vortrocknung bewirkt werden. Die Endtrocknung kann dann beispielsweise in einem Trokkenofen beliebiger Art (z. B. Bandtrockner) oder im Reaktor er-15 folgen. Die einwirkende Temperatur sollte dabei nicht oberhalb der zur Herstellung der oxidischen Aktivmasse angewendeten Calcinationstemperatur liegen. Selbstverständlich kann die Trocknung auch ausschließlich in einem Trockenofen durchgeführt werden.

- 20 Als Bindemittel für den Beschichtungsprozeß können unabhängig von der Art und der Geometrie des Trägerkörpers verwendet werden: Wasser, einwertige Alkohole wie Ethanol, Methanol, Propanol und Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Glycerin, ein- oder mehrwertige organische
- 25 Carbonsäuren wie Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure oder Maleinsäure, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin sowie ein- oder mehrwertige organische Amide wie Formamid. Günstige Bindemittel sind auch Lösungen, bestehend aus 20 bis 90 Gew.-% Wasser und 10 bis 80 Gew.-% einer in Wasser gelösten orga-
- 30 nischen Verbindung, deren Siedepunkt oder Sublimationstemperatur bei Normaldruck (1 atm) > 100°C, vorzugsweise > 150°C, beträgt. Mit Vorteil wird die organische Verbindung aus der vorstehenden Auflistung möglicher organischer Bindemittel ausgewählt. Vorzugsweise beträgt der organische Anteil an vorgenannten wäßrigen
- 35 Bindemittellösungen 10 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%. Als organische Komponenten kommen dabei auch Monosaccharide und Oligosaccharide wie Glucose, Fructose, Saccharose oder Lactose sowie Polyethylenoxide und Polyacrylate in Betracht.
- 40 Von Bedeutung ist, dass die Herstellung erfindungsgemäß geeigneter Schalenkatalysatoren nicht nur durch Aufbringen der fertiggestellten, feingemahlenen aktiven Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) auf die befeuchtete Trägerkörperoberfläche erfolgen kann.
- 45 Vielmehr kann anstelle der aktiven Oxidmasse auch eine feinteilige Vorläufermasse derselben auf die befeuchtete Trägeroberfläche (unter Anwendung der gleichen Beschichtungsverfahren und



Bindemittel) aufgebracht und die Calcination nach Trocknung des beschichteten Trägerkörpers durchgeführt werden (es können auch Trägerkörper mit einer Vorläuferlösung getränkt, nachfolgend getrocknet und anschließend calciniert werden). Abschließend kön-5 nen, falls erforderlich, die von der i-Phase verschiedenen Phasen ausgewaschen werden.

Als eine solche feinteilige Vorläufermasse kommt z. B. diejenige Masse in Betracht, die dadurch erhältlich ist, dass man aus den 10 Quellen der elementaren Konstituenten der gewünschten aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) zunächst ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt (z. B. durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Suspension oder Lösung der Quellen) und dieses feinteilige Trockengemisch (gegebenenfalls 15 nach Tablettierung unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) bei einer Temperatur von 150 bis 350°C, vorzugsweise 250 bis 350°C unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z. B. unter Luft) thermisch behandelt (wenige Stunden) und abschließend bei Bedarf einer Mahlung unterwirft.

Nach der Beschichtung der Trägerkörper mit der Vorläufermasse wird dann, bevorzugt unter Inertgasatmosphäre (alle anderen Atmosphären kommen auch in Betracht) bei Temperaturen von 360 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C calciniert.

Selbstredend kann die Formgebung erfindungsgemäß verwendbarer Multimetalloxidmassen (I) auch durch Extrusion und/oder Tablettierung sowohl von feinteiliger Multimetalloxidmasse (I), als auch von feinteiliger Vorläufermasse einer Multimetallo-30 xidmasse (I) erfolgen (falls erforderlich kann das Auswaschen der von der i-Phase verschiedenen Phasen abschließend erfolgen).

Als Geometrien kommen dabei sowohl Kugeln, Vollzylinder und Hohlzylinder (Ringe) in Betracht. Die Längstausdehnung der vorgenann-35 ten Geometrien beträgt dabei in der Regel 1 bis 10 mm. Im Fall von Zylindern beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Vollkatalysatoren können 40 auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Vollkatalysatorringgeometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).

20

Selbstredend kommen für das erfindungsgemäße Verfahren für die Geometrie der zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) auch all jene der DE-A 10101695 in Betracht.

- 5 Erfindungsgemäß wesentlich ist, wie bereits gesagt, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) ein Röntgendiffraktogramm aufweisen (in dieser Schrift stets bezogen auf  $Cu-K_{\alpha}-Strahlung$ ), das Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2 $\ominus$ ) 22,2  $\pm$  0,4 $^{\circ}$ 10 (h), 27,3  $\pm$  0,4° (i) und 28,2  $\pm$  0,4° (k) liegen, wobei
  - der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens 0,5° aufweist,

15

die Intensität  $P_{i}$  des Beugungsreflexes i und die Intensität  $P_{k}$ des Beugungsreflexes k die Bezeichnung 0,65  $\leq$  R  $\leq$  0,85 erfüllen, in der R das durch die Formel

 $R = P_i/(P_i + P_k)$ 20

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils  $\leq$  1° beträgt.

Gleichzeitig soll das Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\Theta$  = 50,0  $\pm$  0,3° aufweisen.



- 30 Die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift, wie bereits gesagt, auf die in der DE-A 19835247, sowie die in der DE-A 10051419 und DE-A 10046672 niedergelegte Definition.
- 35 D.h., bezeichnet A1 den Scheitelpunkt eines Reflexes 1 und bezeichnet B1 in der Linie des Röntgendiffraktogramms bei Betrachtung entlang der zur 2Θ-Achse senkrecht stehenden Intensitätsache das nächstliegende ausgeprägte Minimum (Reflexschultern ausweisende Minima bleiben unberücksichtigt) links vom Scheitelpunkt A1
- 40 und B2 in entsprechender Weise das nächstliegende ausgeprägte Minimum rechts vom Scheitelpunkt  ${\tt A}^1$  und bezeichnet  ${\tt C}^1$  den Punkt, an dem eine vom Scheitelpunkt  ${\tt A}^1$  senkrecht zur  $2\Theta ext{-}{\tt A}{\tt chse}$  gezogene Gerade eine die Punkte B¹ und B² verbindende Gerade schneidet, dann ist die Intensität des Reflexes 1 die Länge des Geradenabschnitts
- 45 A<sup>1</sup>C<sup>1</sup>, der sich vom Scheitelpunkt A<sup>1</sup> zum Punkt C<sup>1</sup> erstreckt. Der Ausdruck Minimum bedeutet dabei einen Punkt, an dem der Steigungsgradient einer an die Kurve in einem Basisbereich des Refle-

xes 1 angelegten Tangente von einem negativen Wert auf einen positiven Wert übergeht, oder einen Punkt, an dem der Steigungsgradient gegen Null geht, wobei für die Festlegung des Steigungsgradienten die Koordinaten der 2⊖ Achse und der Intensitätsachse 5 herangezogen werden.

Die Halbwertsbreite ist in dieser Schrift in entsprechender Weise die Länge des Geradenabschnitts, der sich zwischen den beiden Schnittpunkten H1 und H2 ergibt, wenn man in der Mitte des Gerade-10 nabschnitts  $A^1C^1$  eine Parallele zur  $2\Theta$ -Achse zieht, wobei  $H^1$ ,  $H^2$ den jeweils ersten Schnittpunkt dieser Parallelen mit der wie vorstehend definierten Linie des Röntgendiffraktogramms links und rechts von A1 meinen.



- 15 Eine beispielhafte Durchführung der Bestimmung von Halbwertsbreite und Intensität zeigt auch die Figur 6 in der DE-A 10046672.
- Selbstredend können die erfindungsgemäß zu verwendenden Multi-20 metalloxidmassen (I) auch in mit feinteiligen, z.B. kolloidalen, Materialien, wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Nioboxid, verdünnter Form als katalytische Aktivmassen eingesetzt werden.
- 25 Das Verdünnungsmassenverhältnis kann dabei bis zu 9 (Verdünner): 1 (Aktivmasse) betragen. D.h., mögliche Verdünnungsmassenverhältnis betragen z.B. 6 (Verdünner): 1 (Aktivmasse) und 3 (Verdünner): 1 (Aktivmasse). Die Einarbeitung der Verdünner kann vor und/oder nach der Calcination, in der Regel sogar vor der 30 Trocknung erfolgen.



- Erfolgt die Einarbeitung vor der Trocknung bzw. vor der Calcination, muß der Verdünner so gewählt werden, dass er im fluiden Medium bzw. bei der Calcination im wesentlichen erhalten bleibt.
- 35 Dies ist z.B. im Fall von bei entsprechend hohen Temperaturen gebrannten Oxiden in der Regel gegeben.
- Die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) eignen sich als solche oder in wie eben beschrieben verdünnter Form als Aktiv-40 massen für heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidationen
- (einschließlich Oxidehydrierungen) und/oder -ammoxidationen von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen.
- Solche gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind 45 insbesondere Ethan, Ethylen, Propan, Propylen, n-Butan, iso-Butan und iso-Buten. Zielprodukte sind dabei vor allem Acrolein, Acrylsäure, Methacrolein, Methacrylsäure, Acrylnitril und Methacryl-

nitril. Sie eignen sich aber auch für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation und/oder -ammoxidation von Verbindungen wie Acrolein und Methacrolein.

5 Aber auch Ethylen, Propylen und Essigsäure können Zielprodukt sein.

Unter einer vollständigen Oxidation des Kohlenwasserstoffs wird in dieser Schrift verstanden, dass der im Kohlenwasserstoff ins10 gesamt enthaltene Kohlenstoff in Oxide des Kohlenstoffs (CO, CO<sub>2</sub>) umgewandelt wird.

Alle davon verschiedenen Umsetzungen des Kohlenwasserstoffs unter reaktiver Einwirkung von molekularem Sauerstoff werden in dieser 15 Schrift mit dem Begriff der Partialoxidation subsummiert. Die zusätzliche reaktive Einwirkung von Ammoniak kennzeichnet die partielle Ammoxidation.

Bevorzugt eignen sich die in dieser Schrift niedergelegten
20 erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) als katalytische
Aktivmassen für die Umsetzung von Propan zu Acrolein und/oder
Acrylsäure, von Propan zu Acrylsäure und/oder Acrylnitril, von
Propylen zu Acrolein und/oder Acrylsäure, von Propylen zu Acrylnitril, von
nitril, von iso-Butan zu Methacrolein und/oder Methacrylsäure,
25 von iso-Butan zu Methacrylsäure und/oder Methacrylnitril, von
Ethan zu Ethylen, von Ethan zu Essigsäure und von Ethylen zu
Essigsäure.

Die Durchführung solcher partiellen Oxidationen und/oder Ammo30 xidationen (durch in an sich bekannter Weise zu steuernde Wahl
des Gehaltes an Ammoniak im Reaktionsgasgemisch kann die Reaktion
im wesentlichen ausschließlich als partielle Oxidation, oder ausschließlich als partielle Ammoxidation, oder als Überlagerung
beider Reaktionen gestaltet werden; vgl. z.B. WO 98/22421) ist
35 von den i-/k-Phase Mischkristallsystemen des Standes der Technik
an sich bekannt und kann in völlig entsprechender Weise
durchgeführt werden.

Wird als Kohlenwasserstoff Roh-Propan oder Roh-Propylen einge40 setzt, ist dieses bevorzugt wie in der DE-A 10246119 bzw.
DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 beschrieben zusammengesetzt.
Ebenso wird bevorzugt wie dort beschrieben verfahren.

Eine mit Multimetalloxid-(I)-aktivmasse-Katalysatoren durchzuführende partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure kann z.B. wie in der EP-A 608838, der WO 0029106, der JP-A 10-36311 und der EP-A 1192987 beschrieben durchgeführt werden.

Als Quelle für den benötigten molekularen Sauerstoff kann z.B.

Luft, mit Sauerstoff angreicherte oder an Sauerstoff entreicherte
Luft oder reiner Sauerstoff verwendet werden.

10 Ein solches Verfahren ist auch dann vorteilhaft, wenn das Reaktionsgasausgangsgemisch kein Edelgas, insbesondere kein Helium, als inertes Verdünnungsgas enthält. Im übrigen kann das Reaktionsgasausgangsgemisch neben Propan und molekularem Sauerstoff selbstredend inerte Verdünnungsgase wie z.B. N<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub>
15 umfassen. Wasserdampf als Reaktionsgasgemischbestandteil ist erfindungsgemäß vorteilhaft.

D.h., das Reaktionsgasausgangsgemisch, mit dem die erfindugsgemäße Multimetalloxidaktivmasse bei Reaktionstemperaturen von z.B.

20 200 bis 550°C oder von 230 bis 480°C bzw. 300 bis 440°C und Drükken von 1 bis 10 bar, bzw. 2 bis 5 bar zu belasten ist, kann z.B. nachfolgende Zusammensetzung aufweisen:

1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 7 Vol.-% Propan,
25 44 bis 99 Vol.-% Luft und
0 bis 55 Vol.-% Wasserdampf.

Bevorzugt sind Wasserdampf enthaltende Reaktionsgasausgangs-gemische.

30

35

Als andere mögliche Zusammensetzungen des Reaktionsgasausgangsgemisches kommen in Betracht:

70 bis 95 Vol.-% Propan,
5 bis 30 Vol.-% molekularer Sauerstoff und
0 bis 25 Vol.-% Wasserdampf.

Selbstredend wird bei einem solchen Verfahren ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure be40 steht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propan Nebenkomponenten wie Propen, Acrolein, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß.

**45** Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure bekannt ist.

D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z.B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphyl das gegebenenfalls 5 noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierte Kondensation erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 19 924 532 beschrieben ist.

Das dabei resultierende wäßrige Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierte Kristallisation (z.B. Suspensions
15 kristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propan, welches vorzugsweise in die Gasphasenoxidation rückgeführt wird. Es kann dazu aus dem Restgasgemisch z.B. durch fraktionierte Druckrektifikation teil- oder vollabgetrennt und anschließend in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch selbiges durchleiten), das das Propan bevorzugt zu absorbieren vermag.

Durch nachfolgende Desorption und/oder Strippung mit Luft kann das absorbierte Propan wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropanumsätze erzielbar. Als Nebenkomponente gebildetes Propen wird dabei, ebenso wie bei anderen Abtrennverfahren, in der Regel vom Propan nicht oder nicht vollständig abgetrennt und mit diesem im Kreis geführt. Dies gilt so auch im Fall von anderen homologen gesättigten und olefinischen Kohlenwasserstoffen. Vor allem gilt es ganz generell für erfindungsgemäße heterogen katalysierte partielle Oxidationen und/oder -ammoxidationen von gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Dabei macht es sich vorteilhaft bemerkbar, daß die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen auch die partielle Oxidation und/ oder -ammoxidation des homologen olefinischen Kohlenwasserstoffs zum selben Zielprodukt heterogen zu katalysieren vermögen.

So kann mit den erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) als Aktivmassen Acrylsäure durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff wie in der DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 oder der JP-A 7-53448 beschrieben hergestellt werden.

D.h., eine einzige Reaktionszone A ist für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ausreichend. In dieser Reaktionszone befinden sich als katalytisch aktive Massen ausschließlich Multi10 metalloxidmasse(I)-Katalysatoren.

Dies ist ungewöhnlich, verläuft die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure doch ganz allgemein in zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Schritten. Im ersten Schritt wird üblicherweise Propen im wesentlichen zu Acrolein oxidiert und im zweiten Schritt wird üblicherweise im ersten Schritt gebildetes Acrolein zu Acrylsäure oxidiert.

Konventionelle Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasen20 oxidation von Propen zu Acrylsäure setzen daher üblicherweise für jeden der beiden vorgenannten Oxidationsschritte einen speziellen, auf den Oxidationsschritt maßgeschneiderten, Katalysatortyp ein.

25 D.h., die konventionellen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure arbeiten im Unterschied zum erfindungsgemäßen Verfahren mit zwei Reaktionszonen.

Selbstredend kann sich beim erfindungsgemäßen Verfahren der Pro30 penpartialoxidation in der einen Reaktionszone A nur ein oder
aber auch mehr als ein Multimetalloxidmasse(I)-Katalysator befinden. Natürlich können die erfindungsgemäß einzusetzenden
Katalysatoren mit Inertmaterial verdünnt sein, wie es in dieser
Schrift beispielsweise auch als Trägermaterial empfohlen wurde.

Längs der einen Reaktionszone A kann beim erfindungsgemäßen Verfahren der Propenpartialoxidation nur eine oder aber auch eine sich längs der Reaktionszone A ändernde Temperatur eines Wärmeträgers zur Temperierung der Reaktionszone A herrschen. Diese Temperaturänderung kann zunehmend oder abnehmend sein.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren der Propenpartialoxidation als Festbettoxidation ausgeführt, erfolgt die Durchführung in zweckmäßiger Weise in einem Rohrbündelreaktor, dessen Kontakt45 rohre mit dem Katalysator beschickt sind. Um die Kontaktrohre

wird im Normalfall als Wärmeträger eine Flüssigkeit, in der Regel ein Salzbad geführt.

Mehrere Temperaturzonen längs der Reaktionszone A können dann in 5 einfacher Weise dadurch realisiert werden, daß längs der Kontaktrohre abschnittsweise mehr als ein Salzbad um die Kontaktrohre geführt wird.

Das Reaktionsgasgemisch wird in den Kontaktrohren über den Reak10 tor betrachtet entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum
Salzbad geführt. Das Salzbad selbst kann relativ zu den
Kontaktrohren eine reine Parallelströmung ausführen. Selbstverständlich kann dieser aber auch eine Querströmung überlagert
sein. Insgesamt kann das Salzbad um die Kontaktrohre auch eine
15 mäanderförmige Strömung ausführen, die nur über den Reaktor betrachtet im Gleich- oder im Gegenstrom zum Reaktionsgasgemisch
geführt ist.

Die Reaktionstemperatur kann beim erfindungsgemäßen Verfahren der 20 Propenpartialoxidation der Propenpartialoxidation längs der gesamten Reaktionszone A 200° bis 500°C betragen. Üblicherweise wird sie 250 bis 450°C betragen. Bevorzugt wird die Reaktionstemperatur 330 bis 420°C, besonders bevorzugt 350 bis 400°C betragen.

- 25 Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren der Propenpartialoxidation sowohl 1 bar, weniger als 1 bar oder mehr als 1 bar betragen. Erfindungsgemäß typische Arbeitsdrücke sind 1,5 bis 10 bar, häufig 1,5 bis 5 bar.
- 30 An das für das erfindungsgemäße Verfahren der Propenpartialoxidation zu verwendende Propen werden keine besonders hohen Ansprüche im Bezug auf seine Reinheit gestellt.

Als Propen kann für ein solches Verfahren, wie bereits gesagt und 35 wie für alle ein- oder zweistufigen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, z.B. Propen (auch Roh-Propen genannt) der nachfolgenden beiden Spezifikationen völlig problemlos verwendet werden:

40

a) Polymer grade Propylen:

	≥ 99,6 gew%	Propen,
	≤ 0,4 gew%	Propan,
45	≤ 300 gew.ppm	Ethan und/oder Methan,
	≤ 5 gew.ppm	C <sub>4</sub> -Kohlenwasserstoffe,
	≤ 1 gew.ppm	Acethylen,

	≤ 7 gew.ppm	Ethylen,
	≤ 5 gew.ppm	Wasser,
	≤ 2 gew.ppm	02,
5	≤ 2 gew.ppm	Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel),
	≤ 1 gew.ppm	Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),
	≤ 5 gew.ppm	CO <sub>2</sub> ,
10	≤ 5 gew.ppm	CO,
	≤ 10 gew.ppm	Cyclopropan,
	≤ 5 gew.ppm	Propadien und/oder Propin,
	≤ 10 gew.ppm	C≥5-Kohlenwasserstoffe und
15	≤ 10 gew.ppm	Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen (berechnet als $Ni(CO)_4$ ).

o) Chemical grade Propylen:

	≥ 94 gew%	Propen,
20	≤ 6 gew%	Propan,
	≤ 0,2 gew%	Methan und/oder Ethan,
	≤ 5 gew.ppm	Ethylen,
	≤ 1 gew.ppm	Acethylen,
25	≤ 20 gew.ppm	Propadien und/oder Propin,
	≤ 100 gew.ppm	Cyclopropan,
	≤ 50 gew.ppm	Buten,
	≤ 50 gew.ppm	Butadien,
30	≤ 200 gew.ppm	C <sub>4</sub> -Kohlenwasserstoffe,
	≤ 10 gew.ppm	C≥5-Kohlenwasserstoffe,
	≤ 2 gew.ppm	Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel),
	≤ 0,1 gew.ppm	Sulfide (berechnet als H <sub>2</sub> S),
35	≤ 1 gew.ppm	Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),
	≤ 0,1 gew.ppm	Chloride (berechnet als $Cl^{\Theta}$ ) und
	≤ 30 gew.ppm	Wasser.

Selbstverständlich können alle vorstehend genannten möglichen Begleiter des Propens jeweils aber auch in der zwei- bis zehnfachen der genannten individuellen Menge im Roh-Propen enthalten sein, ohne die Verwendbarkeit des Roh-Propens für das erfindungsgemäße Verfahren bzw. für die bekannten Verfahren der ein- oder zweistufigen heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, zu beeinträchtigen.

Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich wie bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, dem Wasserdampf, den Kohlenoxiden oder dem molekularen Sauerstoff sowieso um Verbindungen handelt, die entweder als inerte Verdünnungsgase oder als Reaktionspartner in erböhten Mengen bei den vorgenannten Verfahren am Reaktionsgeschehen teilnehmen. Normalerweise wird das Roh-Propen als solches mit Kreisgas, Luft und/oder molekularem Sauerstoff und/oder verdünnter Luft und/oder Inertgas vermischt für das erfindungsgemäße Verfahren und alle sonstigen Verfahren der heterogen

10 katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure eingesetzt.

Als Propenquelle kommt für das erfindungsgemäße Verfahren aber auch Propen in Betracht, das im Rahmen eines vom erfindungs15 gemäßen Verfahren verschiedenen Verfahren als Nebenprodukt gebildet wird und z.B. bis zu 40 % seines Gewichts Propan enthält. Dabei kann dieses Propen zusätzlich noch von anderen, das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen nicht störenden, Begleitkomponenten begleitet werden.

Als Sauerstoffquelle kann für das erfindungsgemäße Verfahren der Propenpartialoxidation sowohl reiner Sauerstoff als auch Luft oder mit Sauerstoff angereicherte bzw. abgereicherte Luft verwendet werden.

Neben molekularem Sauerstoff und Propen enthält ein für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendendes Reaktionsgasausgangsgemisch üblicherweise noch wenigstens ein Verdünnungsgas. Als solches kommen Stickstoff, Kohlenoxide, Edelgase und niedere

- 30 Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan und Propan in Betracht (höhere, z.B. C4-,Kohlenwasserstoffe sollten gemieden werden). Häufig wird auch Wasserdampf als Verdünnungsgas verwendet. Vielfach bilden Mischungen aus vorgenannten Gasen das Verdünnungsgas für das erfindungsgemäße Verfahren der partiellen Propenoxidation.
  - Erfindungsgemäß vorteilhaft erfolgt die erfindungsgemäße heterogen katalysierte Oxidation des Propens im Beisein von Propan.

In typischer Weise ist das Reaktionsgasausgangsgemisch für das 40 erfindungsgemäße Verfahren wie folgt zusammengesetzt (molare Verhältnisse):

Propen: Sauerstoff:  $H_2O$ : sonstige Verdünnungsgase = 1: (0,1-10): (0-70): (0:20).

35

Vorzugsweise beträgt das vorgenannte Verhältnis 1:(1-5):(1-40):(0-10).

Wird Propan als Verdünnungsgas verwendet, kann dieses, wie be-5 schrieben, beim erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft teilweise ebenfalls zu Acrylsäure oxidiert werden.

Erfindungsgemäß vorteilhaft enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch molekularen Stickstoff, CO, CO<sub>2</sub>, Wasserdampf und Propan 10 als Verdünnungsgas.

Das molare Verhältnis von Propan : Propen kann beim erfindungsgemäßen Verfahren folgende Werte annehmen: 0 bis 15, häufig 0 bis 10, vielfach 0 bis 5, zweckmäßig 0,01 bis 3.

Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Propen kann beim erfindungsgemäßen Verfahren der partiellen Propenoxidation z.B.
40 bis 250 Nl/l·h betragen. Die Belastung mit Reaktionsgasausgangsgemisch liegt häufig im Bereich von 500 bis 15000 Nl/l·h,
20 vielfach im Bereich 600 bis 10000 Nl/l·h, häufig 700 bis 5000 Nl/l·h.

Selbstredend wird beim erfindungsgemäßen Verfahren der Propenpartialoxidation zu Acrylsäure ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propen Nebenkomponenten wie Propan, Acrolein, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß.

30 Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten zweistufigen (in zwei Reaktionszonen durchgeführten) Gasphasen-oxidation von Propen zu Acrylsäure allgemein bekannt ist.

D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure

35 durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z.B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierte Kondensation erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 19 924 532 beschrieben ist.

Das dabei resultierende wäßrige Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierte Kristallisation (z.B. Suspensions-kristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

5

Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propen (und gegebenenfalls Propan). Dieses kann aus dem Restgasgemisch z.B. durch fraktionierte Druckrektifikation abgetrennt und anschließend in die erfindungsgemäße Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch selbiges durchleiten), das das Propen (und gegebenenfalls Propan) bevorzugt zu absorbieren vermag.

15

Durch nachfolgende Desorption und/oder Strippung mit Luft kann das absorbierte Propen (und gegebenenfalls Propan) wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropenumsätze erzielbar. Wird Propen im Beisein von Propan partialoxidiert, werden Propen und Propan bevorzugt gemeinsam abgetrennt und rückgeführt.

In völlig entsprechender Weise lassen sich die erfindungsgemäßen Multimetalloxide (I) als Katalysatoren für die Partialoxidation 25 von iso-Butan und/oder iso-Buten zu Methacrylsäure einsetzen.

Ihre Verwendung für die Ammoxidation von Propan und/oder Propen kann z.B. wie in der EP-A 529853, der DE-A 2351151, der JP-A 6-166668 und der JP-A 7-232071 beschrieben erfolgen.

30

Ihre Verwendung für die Ammoxidation von n-Butan und/oder n-Buten kann wie in der JP-A 6-211767 beschrieben erfolgen.

Ihre Verwendung für die Oxidehydrierung von Ethan zu Ethylen, 35 bzw. die Weiterreaktion zu Essigsäure, kann wie in der US-A 4250346 oder wie in der EP-B 261264 beschrieben erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) können aber auch in andere Multimetalloxidmassen integriert werden (z.B. ihre

40 feinteiligen Massen vermengen, gegebenenfalls verpressen und calcinieren, oder als Schlämmen (vorzugsweise wässrig) vermengen, trocknen und calcinieren (z.B. wie es die EP-A 529853 für Multimetalloxidmassen (I) mit d = 0 beschreibt). Bevorzugt wird wieder unter Inertgas calciniert. Die dabei resultierenden Multimetalloxidmassen (nachfolgend Gesamtmassen genannt) enthalten bevorzugt ≥ 50 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 75 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt ≥ 90 Gew.-% bzw. ≥ 95 Gew.-% an Multimetalloxidmassen (I) und sind für die in 5 dieser Schrift besprochenen Partialoxidationen und/oder -ammoxidationen ebenfalls geeignet.

Bevorzugt enthalten auch die Gesamtmassen bei  $2\bigcirc = 50.0 \pm 3.0^{\circ}$  keine Beugungsreflex-Scheitelpunktlage.

10

Enthält die Gesamtmasse bei 2 = 50,0 ± 3,0° eine Beugungsrelfex-Scheitelpunktlage, ist es günstig, wenn der Gewichtsanteil
der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) ≥ 80 Gew.-%, oder
≥ 90 Gew.-%, oder ≥ 95 Gew.-% beträgt. Solche Gesamtmassen sind
15 z.B. dadurch erhältlich, dass beim erfindungsgemäßen Herstellverfahren für die Multimetalloxidmassen (I) nicht quantitativ
ausgewaschen wird.

Die geometrische Formgebung erfolgt bei den Gesamtmassen in zweckmäßiger Weise wie für die Multimetalloxidmassen (I) beschrieben.

Die Vorteilhaftigkeit der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) basiert auf ihrer hervorragenden Zielproduktselektivität. Es überrascht, dass die Promotoren M³ auch in reiner i-Phase wirksam sind, und zwar sowohl bezüglich der in der Schrift genannten Partialoxidationen als auch Partialammoxidationen.

Zum Zweck der heterogen katalysierten partiellen Gasphasen30 oxidation von Propan zu Acrylsäure werden die erfindungsgemäßen
Multimetalloxidmassen (I) und diese enthaltende Multimetalloxidmassen bzw. Katalysatoren bevorzugt wie in der DE-A 10122027 beschrieben in Betrieb genommen.

#### 35 Beispiele

A) Herstellung von Multimetalloxidmassen-Schalenkatalysatoren

Vergleichsbeispiel 1 (Herstellung eines Multimetalloxidkatalysa-40 tors mit der Aktivmasse Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,33</sub>Te<sub>0,19</sub>Nb<sub>0,11</sub>Ni<sub>0,01</sub>O<sub>x</sub>, enthaltend iund k-Phase)

87,61 g Ammoniummetavanadat (78,55 Gew.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fa. G.f.E. Nürnbern, DE) wurden bei 80°C in 3040 ml Wasser (Dreihalskolben mit 45 Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Heizung) unter Rühren gelöst. Es entstand eine klare, gelbliche Lösung. Diese Lösung wurde auf 60°C abgekühlt und dann unter Aufrechterhaltung der 60°C

in der genannten Reihenfolge nacheinander 117,03 g Tellursäure (99 Gew.-% H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>, Fa. Aldrich) und 400,00 g Ammoniumheptamolybdat (82,52 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, Fa. Starck/Goslar) in die Lösung eingerührt. Die resultierende tiefrote Lösung wurde auf 30°C abgekühlt und 5 dann unter Aufrechterhaltung der 30°C mit 25,60 g einer wäßrigen Lösung von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat (98 Gew.-%, Fa. Fluka) in 20 g Wasser (Lösung erfolgte bei 25°C) versetzt. Es wurde so eine Lösung A erhalten, die 30°C aufwies.

10 In einem Becherglas wurden davon getrennt bei 60°C 112,67 g Ammoniumnioboxolat (20,8 Gew.-% Nb, Fa. Starck/Goslar) in 500 ml Wasser unter Erhalt einer Lösung B gelöst. Lösung B wurde auf 30°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit der dieselbe Temperatur aufweisenden Lösung A vereinigt, wobei die Lösung B zur Lösung A gegeben wurde. Die Zugabe erfolgte stetig über einen Zeitraum von 5 min. Es entstand eine orangefarbene Suspension.

Diese Suspension wurde anschließend in einem Sprühtrockner der Fa. Niro (Sprühstrockner Niro A/S Atomizer, Transportable Minor 20 Anlage, Zentrifugalzerstäuber der Fa. Niro, DK) sprühgetrocknet. Die Vorlagetemperatur betrug 30°C. Die Gaseintrittstemperatur Tein betrug 320°C, die Gasaustrittstemperatur Taus betrug 110°C. Das resultierende Sprühpulver war ebenfalls orangefarben.

25 100 g des Sprühpulvers wurden in einem Drehkugelofen gemäß Figur 1 (Quarzglaskugel mit 1 Liter Innenvolumen; 1 = Ofengehäuse, 2 = Drehkolben, 3 = beheizter Raum, 4 = Stickstoff-/Luftstrom) unter einem Luftstrom von 50 Nl/h innerhalb von 27,5 min. zunächst linear von 25°C auf 275°C aufgeheizt und diese Temperatur und der

30 Luftstrom anschließend für 1 h aufrechterhalten. Unmittelbar daran anschließend wurde der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom von 50 Nl/h ersetzt und innerhalb von 32,5 min. linear von 275°C auf 600°C aufgeheizt. Diese Temperatur und der Stickstoffstrom wurden dann während 2 h aufrechterhalten. Abschließend wurde

35 unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstromes der gesamte Drehkugelofen auf 25°C abgekühlt.

Es wurde ein schwarzes Pulver der Zusammensetzung  $Mo_{1,0}V_{0,33}Te_{0,19}Nb_{0,11}Ni_{0,01}O_x$  (Einwaagestöchiometrie:

40  $Mo_{1,0}V_{0,33}Te_{0,22}Nb_{0,11}Ni_{0,01}O_x)$  erhalten. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Figur 2 (R = 0,26). BET = 8,0 m<sup>2</sup>/g.

Das Aktivmassenpulver wurde anschließend in einer Retsch-Mühle (Zentrifugalmühle, Typ ZM 100, Fa. Retsch, DE) gemahlen (Korn-45 größe ≤ 0,12 mm).

38 g des nach Mahlung vorliegenden Pulvers wurde auf 150 g kugelförmige Trägerkörper mit einem Durchmesser von 2,2 bis 3,2 mm ( $R_z$ = 45 μm, Trägermaterial = Steatit der Fa. Ceramtec, DE, Porengesamtvolumen des Trägers ≤ 1 Vol.-% bezogen auf das Träger-5 gesamtvolumen) aufgebracht. Dazu wurde der Träger in eine Dragiertrommel mit 2 l Innenvolumen (Neigungswinkel der Trommelmittelachse gegen die Horizontale = 30°) vorgelegt. Die Trommel wurde mit 25 Umdrehungen je Minute in Rotation versetzt. Über eine mit 300 Nl/h Druckluft betriebene Zerstäuberdüse wurden 10 über 60 min. hinweg ca. 25 ml eines Gemisches aus Glycerin und Wasser (Gewichtsverhältnis Glycerin: Wasser = 1:3) auf den Träger gesprüht. Die Düse war dabei derart installiert, daß der Sprühkegel die in der Trommel durch Mitnahmebleche an den obersten Punkt

15 Hälfte der Abrollstrecke benetzte. Das feinteilige Aktivmassenpulver wurde über eine Pulverschnecke in die Trommel eingetragen, wobei der Punkt der Pulverzugabe innerhalb der Abrollstrecke oder unterhalb des Sprühkegels lag. Durch die periodische Wiederholung von Benetzung und Pulveraufdosierung wurde

der geneigten Trommel beförderten Trägerkörper in der oberen

20 der grundbeschichtete Trägerkörper in der darauffolgenden Periode selbst zum Trägerkörper.

Nach Abschluß der Beschichtung wurde der beschichtete Trägerkörper unter Luft während 16 h bei 150°C im Muffelofen ge-25 trocknet. Es resultierte ein Schalenkatalysator VB1 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil.

Beispiel 1



30 Wie das Vergleichsbeispiel 1. Das nach der Mahlung in der Retsch-Mühle resultierende Pulver wurde jedoch in 1000 ml einer 10 gew.-%igen wässrigen HNO3-Lösung für 7 h bei 70°C unter Rückfluß gerührt. Dar dabei verbliebene Feststoff wurde aus der resultierenden Aufschlämmung abfiltriert und mit Wasser nitratfrei

35 gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen über Nacht unter Luft bei 110°C in einem Muffelofen getrocknet.

Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung  ${
m Mo_{1,0}V_{0,29}Te_{0,14}Nb_{0,13}Ni_{0,007}O_{x}}.$  Das zugehörige Röntgendiffraktogramm **40** zeigt Figur 3 (R = 0,71). BET =  $20,2 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator B1 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

Vergleichsbeispiel 2

Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden jedoch 6,17 g Palladium-(II)-nitrat Dihydrat 5 (98 %, Fa. Fluka) verwendet.

Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,33</sub>Te<sub>0,19</sub>Nb<sub>0,11</sub>Pd<sub>0,01</sub>O<sub>x</sub> auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 4 (R = 0,25). BET = 9,3 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in 10 gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator VB2 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

### Beispiel 2

15

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 2 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen. Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung  $Mo_{1.0}V_{0.28}Te_{0.13}Nb_{0.13}Pd_{0.001}O_x$ .

20

Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 5 (R = 0,73). BET =  $22.5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B2 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

25

Vergleichsbeispiel 3

Wie Vergleichsbeispiel 1, der Ansatz wurde jedoch in seiner Menge halbiert ausgeführt und anstelle von dann 3,40 g

30 Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden 12,34 g Palladium-(II)-ni-trat Dihydrat (98 %, Fa. Fluka) verwendet.



Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,33</sub>Te<sub>0,22</sub>Nb<sub>0,11</sub>Pd<sub>0,04</sub>O<sub>x</sub> auf. Das zugehörige Röntgendiffrakto35 gramm zeigt Figur 6 (R = 0,35). BET = 9,3 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator VB3 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

#### 40 Beispiel 3

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 3 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen. Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung

45  $Mo_{1,0}V_{0,29}Te_{0,13}Nb_{0,13}Pd_{0,001}O_x$ . Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 7 (R = 0,74). BET = 17,4 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufge-

bracht, so daß ein Schalenkatalysator B2 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

# Vergleichsbeispiel 4

5

Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden jedoch 3,41 g Cobalt-(II)-nitrat Hexahydrat (98 %, Fa. Riedel-de-Haen) verwendet.

10 Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,33</sub>Te<sub>0,19</sub>Nb<sub>0,11</sub>Co<sub>0,005</sub>O<sub>x</sub> auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 8 (R = 0,24). BET = 8,9 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator VB4 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

# .

# Beispiel 4

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichs-20 beispiel 4 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen.

Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,29</sub>Te<sub>0,13</sub>Nb<sub>0,13</sub>Co<sub>0,004</sub>O<sub>x</sub>. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 9 (R = 0,73). BET = 24,6 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B4 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

## Vergleichsbeispiel 5

30

Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden jedoch 5,65 g Kupfer-(II)-nitrat Trihydrat (99 %, Fa. Acros Organics) verwendet.

- 35 Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung  $Mo_{1,0}V_{0,33}Te_{0,19}Nb_{0,11}Cu_{0,01}O_x$  auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 10 (R = 0,27). BET = 6,7 m²/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator VB5 mit 20 Gew.-% 40 Aktivmassenanteil resultierte.
  - Beispiel 5

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichs-45 beispiel 5 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen.

Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,28</sub>Te<sub>0,13</sub>Nb<sub>0,13</sub>Cu<sub>0,003</sub>O<sub>x</sub>. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 11 (R = 0,74). BET = 23,1 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufge-5 bracht, so daß ein Schalenkatalysator B5 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

Vergleichsbeispiel 6

10 Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden jedoch 5,68 g Wismut-(III)-nitrat Pentahydrat (98,5 %, Fa. Merck) verwendet.

Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung 15  $Mo_{1,0}V_{0,33}Te_{0,19}Nb_{0,11}Bi_{0,004}O_x$  auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 12 (R = 0,18). BET = 9,0 m²/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator VB6 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

20

Beispiel 6

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 6 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen. Die 25 resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,28</sub>Te<sub>0,15</sub>Nb<sub>0,14</sub>Bi<sub>0,005</sub>O<sub>x</sub>. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 13 (R = 0,70). BET = 22,0 m²/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B6 mit 20 Gew.-% Aktiv-30 massenanteil resultierte.



Vergleichsbeispiel 7

Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat 35 Hexahydrat wurden jedoch 3,84 g Blei-(II)-nitrat (Riedel-de-Haen, 99 %) verwendet.

Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>Vo<sub>0,34</sub>Te<sub>0,18</sub>Nb<sub>0,11</sub>Pb<sub>0,004</sub> auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 14 (R = 0,30). BET = 2,2 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator VB7 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

Beispiel 7

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 7 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen. Die 5 resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung Mo<sub>1.0</sub>V<sub>0.28</sub>Te<sub>0.13</sub>Nb<sub>0.13</sub>Pb<sub>0.001</sub>O<sub>x</sub>.

Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 15 (R = 0,67).

BET = 27,1 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger

10 wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B7 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

Vergleichsbeispiel 8

- Wie Vergleichsbeispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, dass der Zusatz der 5,60 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat nicht vorgenommen wurde. Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,33</sub>Te<sub>0,16</sub>Nb<sub>0,11</sub>O<sub>x</sub> auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 16 (R = 0,26). BET = 6,7 m²/g. Sie wurde in gleicher
  Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufge-
- 20 Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator VB7 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

Vergleichsbeispiel 9

25

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 7 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen. Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung  $Mo_{1,0}V_{0,29}Te_{0,13}Nb_{0,13}O_x$ .

30

Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 17 (R = 0,68). BET =  $26.0 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator VB8 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

35

- B) Testung der in A) hergestellten Multimetalloxidmassen-Schalenkatalysatoren
- Mit jeweils 35,0 g des jeweiligen Schalenkatalysators aus A)
  40 wurde ein aus Stahl gefertigter Rohrreaktor (Innendurchmesser:
  8,5 mm, Länge: 140 cm, Wanddicke: 2,5 cm) beschickt (Katalysator-schüttlänge in allen Fällen ca. 53 cm). Vor der
  Katalysatorschüttung wurde eine Vorschüttung von 30 cm Steatit-kugeln (Durchmesser: 2,2 bis 3,2 mm, Hersteller: Fa. Ceramtec)
- 45 und nach der Katalysatorschüttung auf der Restlänge des Rohrreaktors eine Nachschüttung derselben Steatitkugeln angebracht.

Mittels elektrisch beheizter Heizmatten wurde von außen die Außentemperatur des beschickten Reaktionsrohres auf der gesamten Länge auf 350°C eingestellt.

5 Dann wurde das Reaktionsrohr mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der molaren Zusammensetzung Propan: Luft: H<sub>2</sub>O = 1:15:14 beschickt (die Eintrittsseite war auf der Seite der Nachschüttung). Die Verweilzeit (bezogen auf das Katalysatorschüttungsvolumen) wurde auf 2,4 sec. eingestellt. Der Eingangsdruck betrug 10 2 bar absolut.

Die Reaktionsrohrbeschickung wurde zunächst jeweils bei der vorgenannten Außentemperatur des beschickten Reaktionsrohres über einen Zeitraum von 24 h eingefahren, bevor diese Außentemperatur so erhöht wurde, daß, bezogen auf einmaligen Reaktionsrohrdurchgang, in allen Fällen ein Umsatz des Propans (UPAN) von etwa 78 mol-% resultierte.

Die nachfolgende Tabelle zeigt in Abhängigkeit vom verwendeten 20 Schalenkatalysator die für diesen Umsatz benötigte Außentemperatur T (°C), sowie die dabei resultierende Selektivität der Acrylsäurebildung ( $S_{ACS}$  (mol-%)) und die Selektivität der Nebenproduktbildung an Propen ( $S_{PEN}$  (mol-%)). Zusätzlich zeigt die Tabelle das Intensitätsverhältnis R der auf dem Schalenkatalysator befindli-

25 chen Aktivmasse und die Zusammensetzung dieser Aktivmasse.

30

35

40

Spen (mol-%)	6	2	1	П	-	⊣	Н	2	3	2	1	1	1	2	2	2
S <sub>ACS</sub> (mol-%)	99	99	62	59	42	09	44	62	56	62	54	62	43	58	55	99
U <sub>PAN</sub> (mol-%)	3.0	80	80	77	75	77	79.	. 92	59	73	83	77	78	78	89	80
T [°C]	390	390	390	420	440	385	440	390	420	420	400	410	440	420	420	410
R	0,26	0,71	0,25	0,73	0,35	.0,74	0,24	0,73	0,27	0,74	0,18	0,70	0,30	0,67	0,26	89'0
Zusammensetzung	Mo <sub>1</sub> V <sub>0</sub> ,33Te <sub>0</sub> ,22Nb <sub>0</sub> ,11Ni <sub>0</sub> ,01	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,29</sub> Te <sub>0,14</sub> Nb <sub>0,13</sub> Nio,007	Mo <sub>1</sub> V <sub>0</sub> ,33Te <sub>0</sub> ,19Nb <sub>0</sub> ,11Pd <sub>0</sub> ,01	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,28</sub> Te <sub>0,13</sub> Nb <sub>0,13</sub> Pd <sub>0,001</sub>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0</sub> ,33Te <sub>0</sub> ,22Nb <sub>0</sub> ,11Pd <sub>0</sub> ,04	Mo <sub>1</sub> V <sub>0</sub> , 29Te <sub>0</sub> , 13Nb <sub>0</sub> , 13Pd <sub>0</sub> , 001	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,33</sub> Te <sub>0,19</sub> Nb <sub>0,11</sub> Co <sub>0,005</sub>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0</sub> , 29Te <sub>0</sub> , 13Nb <sub>0</sub> , 13Co <sub>0</sub> , 004	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,33</sub> Te <sub>0,19</sub> Nb <sub>0,11</sub> Cu <sub>0,01</sub>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0</sub> , 28Te <sub>0</sub> , 13Nb <sub>0</sub> , 13Cu <sub>0</sub> , 003	Mo <sub>1</sub> V <sub>0</sub> ,33Te <sub>0</sub> ,19Nb <sub>0</sub> ,11Bi <sub>0</sub> ,004	MolV0,28Te0,15Nb0,14Bi0,005	Mo <sub>1</sub> V <sub>0</sub> ,34Te <sub>0</sub> ,18Nb <sub>0</sub> ,11Pb <sub>0</sub> ,004	Mo <sub>1</sub> V <sub>0</sub> , 28 <sup>T</sup> e <sub>0</sub> , 13Nb <sub>0</sub> , 13 <sup>P</sup> b <sub>0</sub> , 001	MO <sub>1</sub> V <sub>0</sub> , 33 <sup>T</sup> e <sub>0</sub> , 16 <sup>N</sup> b <sub>0</sub> , 11	MO <sub>1</sub> V <sub>0</sub> , 29 <sup>T</sup> e <sub>0</sub> , 13 <sup>N</sup> b <sub>0</sub> , 13
Beispiel	VB1	B1	VB2	B2	VB3	B3	VB4	B4	VB5	B5	VB6	B6	VB7	B7	VB8	VB9





Tabelle

Multimetalloxidmasse

# Zusammenfassung

Eine Multimetalloxidmasse, die die Elemente Mo, V sowie Te und/ oder Sb, und wenigstens eines der Elemente Nb, Ti, W, Ta und Ce sowie Promotoren enthält und ein spezifisches Röntgendiffraktogramm aufweist. Außerdem die Verwendung einer solchen Multi-10 metalloxidmasse als Katalysator für heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidationen von Kohlenwasserstoffen.

15

5

20

25

30

35

40

45

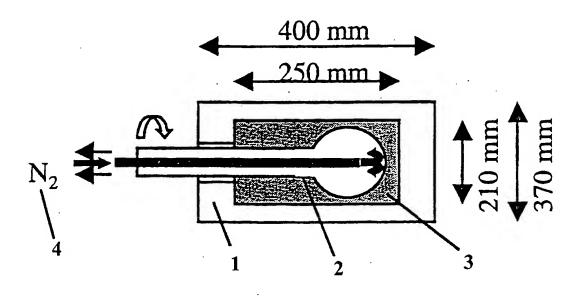
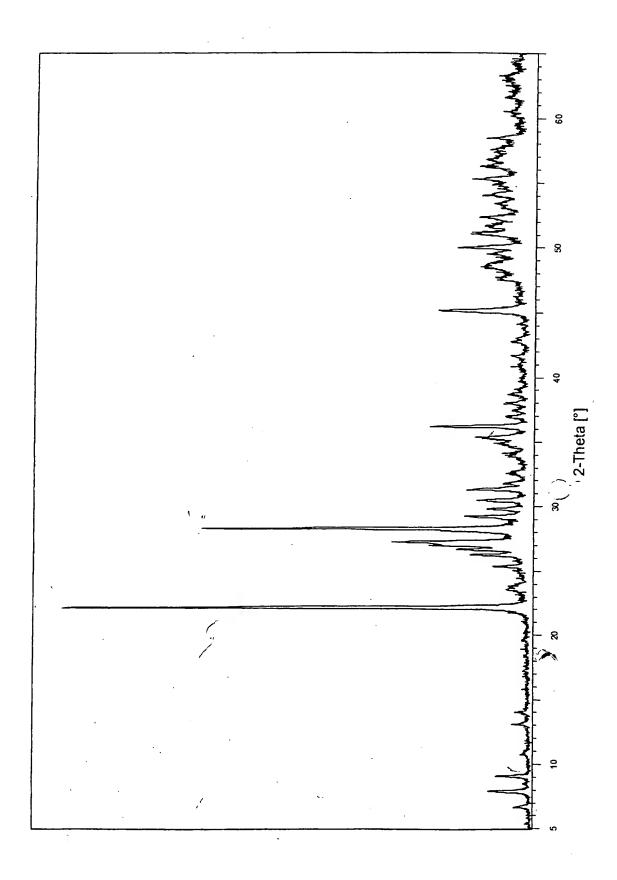
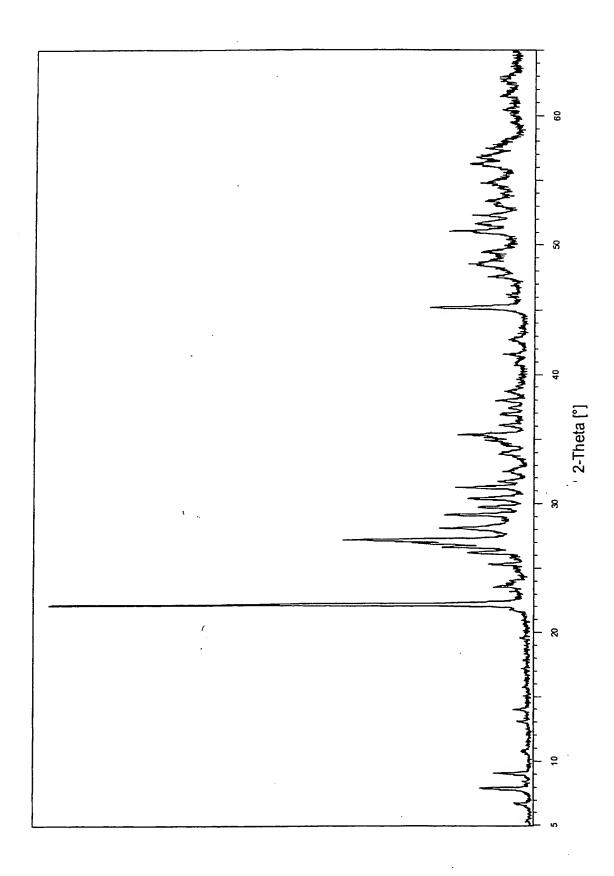


Fig. 1









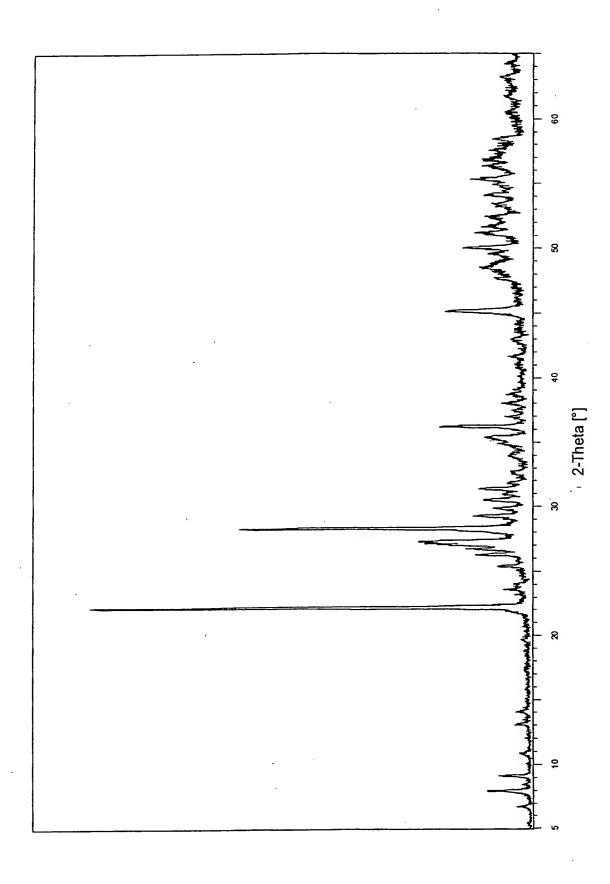
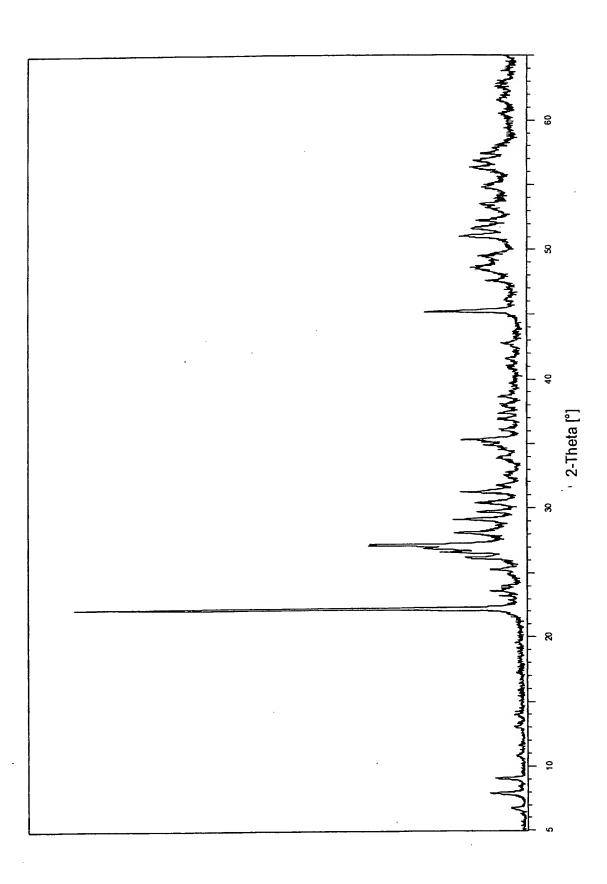
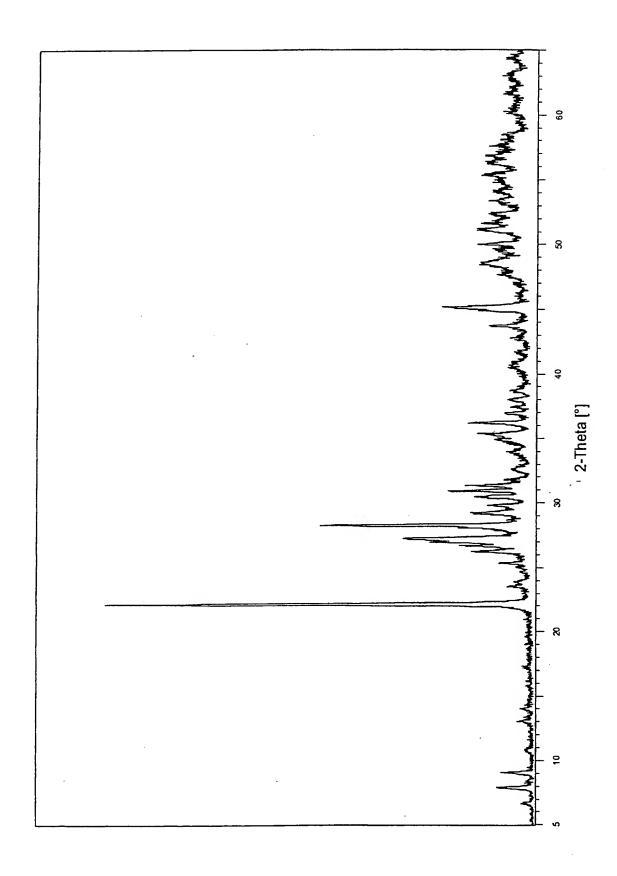


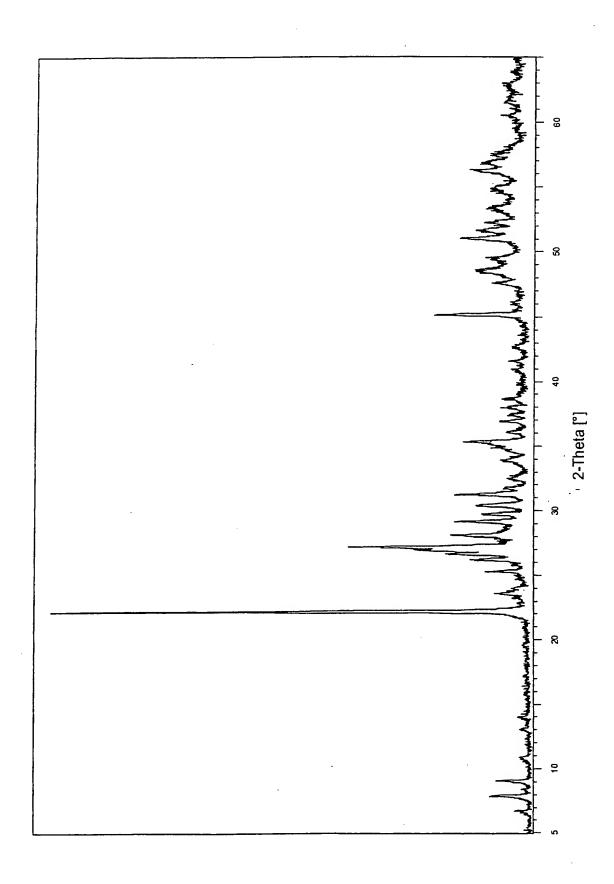
Fig.



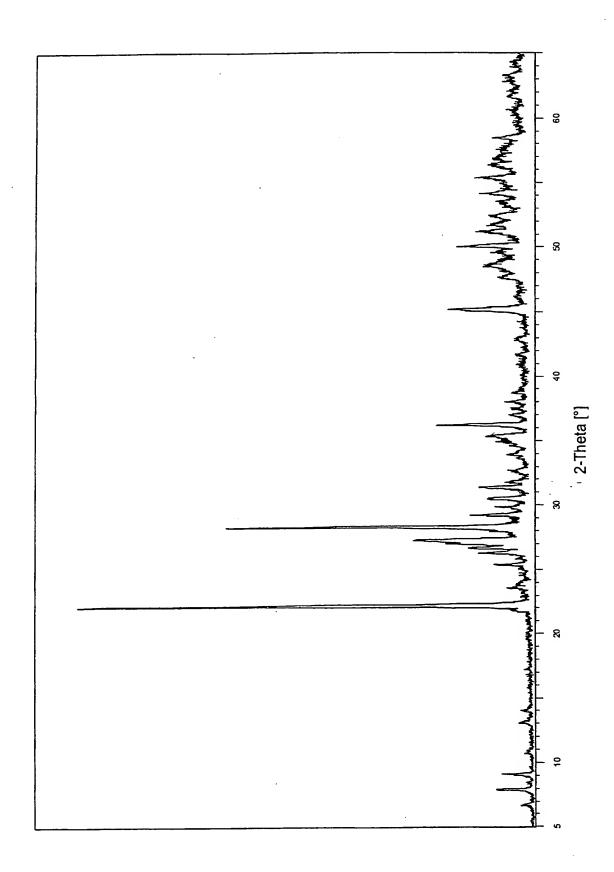




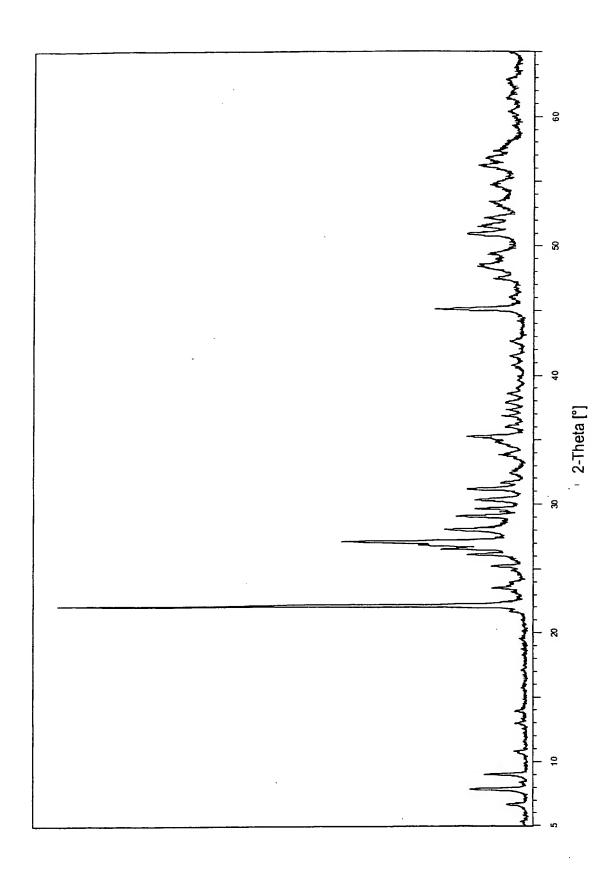


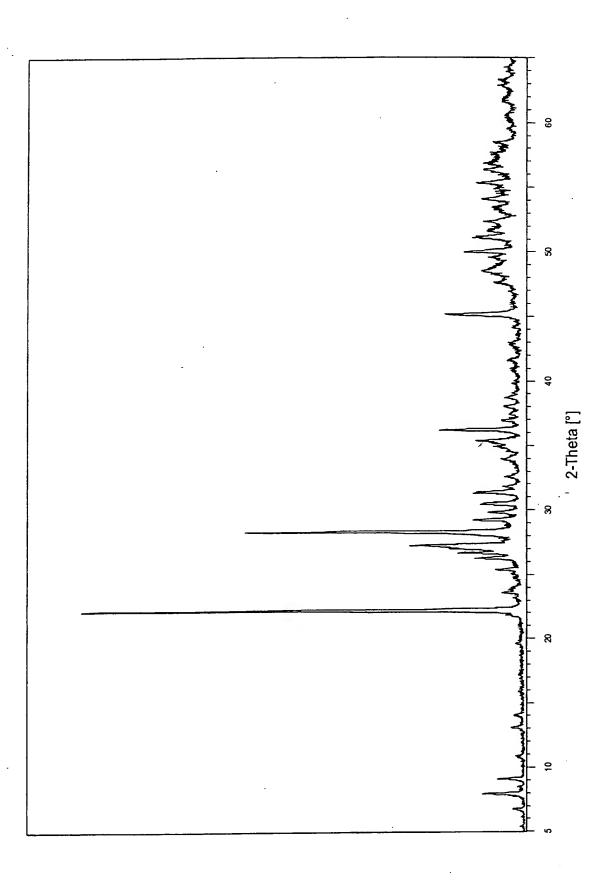


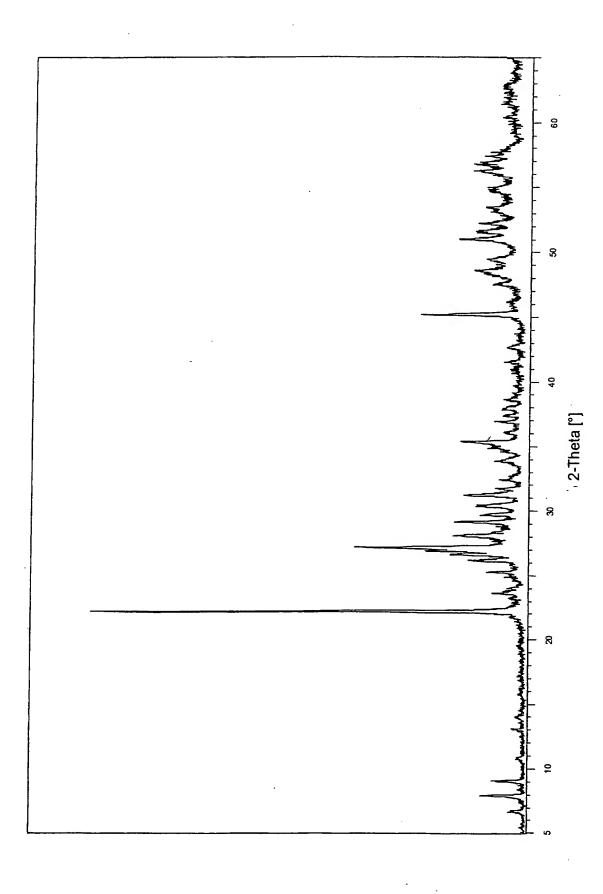


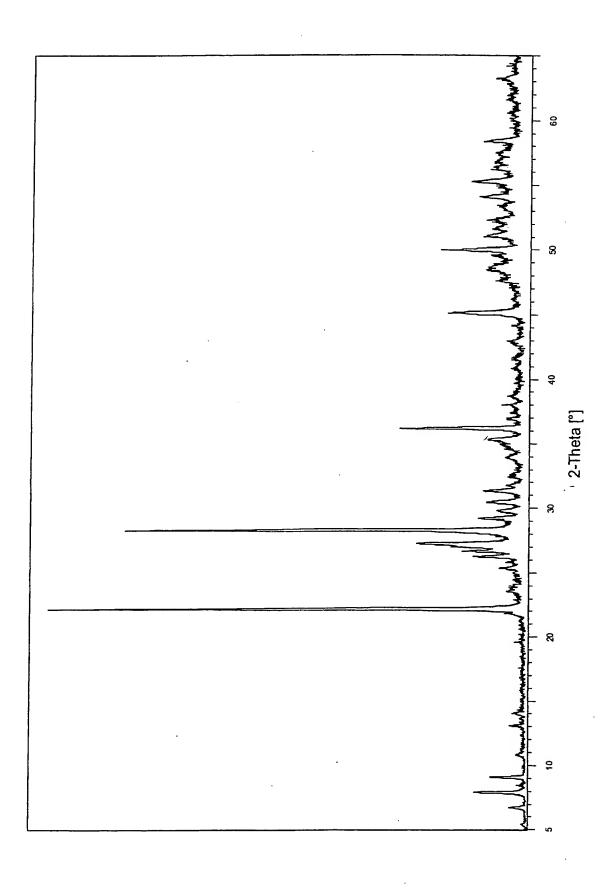


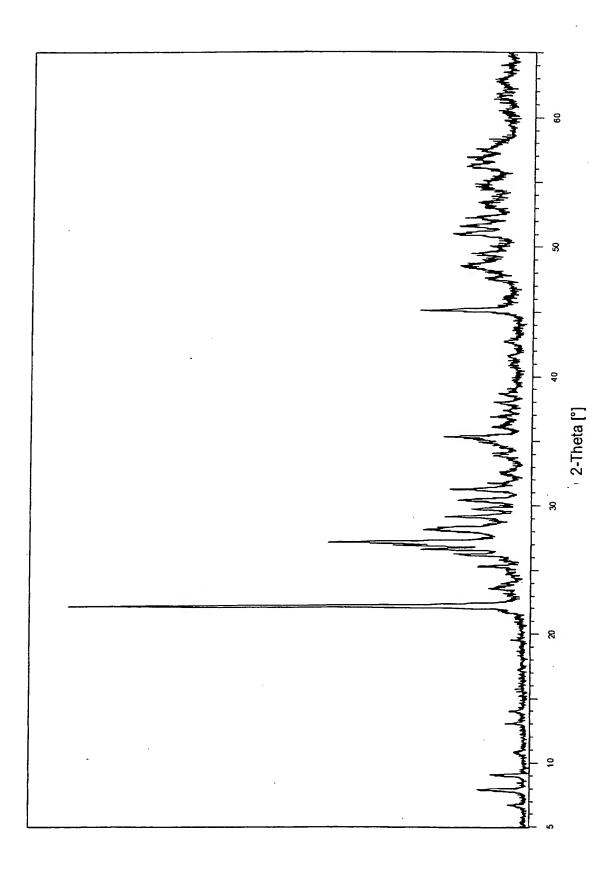












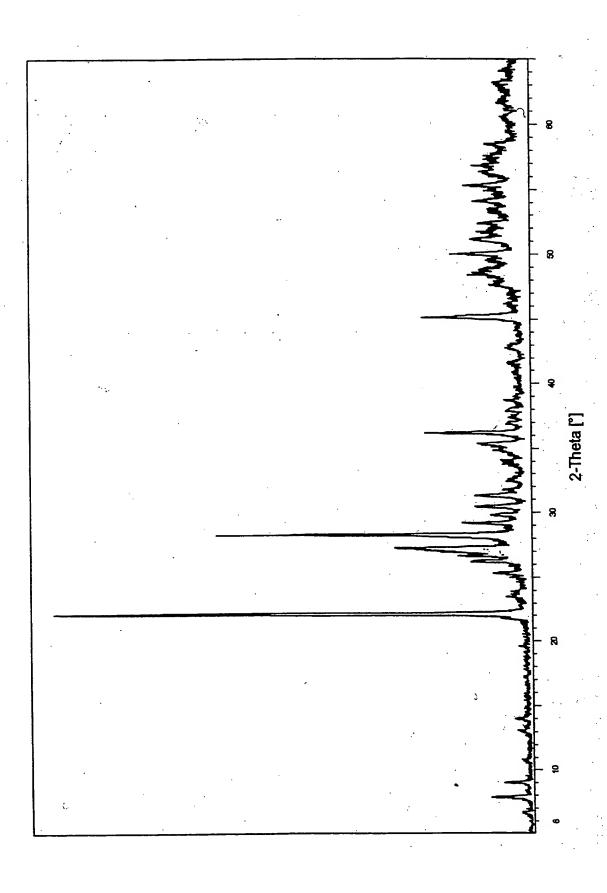


Fig. 15

